

Röntgenographische Untersuchung
der Hochtemperaturstruktur
und Phasenumwandlungen von K_2SnCl_6

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Jörg Ihringer
aus Freiburg

München 1976

1977

Röntgenographische Untersuchung
der Hochtemperaturstruktur
und Phasenumwandlungen von K_2SnCl_6

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Jörg Ihringer
aus Freiburg

München 1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Prandl
3. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1977

I	Einleitung	1
II	Messungen an K_2SnCl_6 in der Hochtemperaturphase	
	1. Strukturverfeinerung in der Hochtemperaturphase	4
	2. Librationskorrektur	7
	3. Differenzfouriersynthese	12
	4. Information aus der Varianzanalyse zum Temperaturfaktor	17
III	Das diffuse Streak-System	
	1. Experimenteller Befund	20
	2. Interpretation des Streaksystems	25
	3. Bestimmung der Polarisationsvektoren	28
	4. Berechnung des inelastischen Strukturfaktors	35
	5. Dispersionskurve der Mode A_2 in der Umgebung des X-Punkts	41
	6. Einfluß der TDS auf die Braggintensitäten	
	6.1 Abschätzung der TDS Korrektur	47
	6.2 Bestimmung der Isodiffusionsflächen aus den Elastizitätskoeffizienten von $(NH_4)_2SnCl_6$	49
	6.3 Einfluß des Streaksystems auf die Intensität der Pulverreflexe	53
IV	Pulvermesstechnik bei tiefen Temperaturen	
	1. Das Guinier-Tiefemperaturdiffraktometer	55
	2. Auflösung des Pulverdiffraktometers	61
	3. Auswertung	66

V	Messungen bei tiefen Temperaturen	
	1. Dehnungsmessungen (110)-Richtung	69
	2. Temperaturgang der Gitterkonstanten	72
	3. Temperaturgang des monoklinen Winkels	74
	4. Überstrukturreflexe	76
	5. Kritisches Verhalten der Überstrukturreflexe	83
VI	Diskussion der Ergebnisse	
	1. Messungen an K_2SnCl_6 -Einkristallen	85
	2. Messungen an K_2SnCl_6 -Pulver	90
VII	Zusammenfassung	92
VIII	Anhang	
	A Datenerfassung mit dem Guinier-Tief- temperaturdiffraktometer	95
	B Bestimmung der Lage des Maximums der Varianz bei fehlerhaften Temperatur- parametern	101
	C Berechnung des durch das Streaksystem verursachten Untergrunds im Pulver- diagramm	107
	D Differenzfourierkarten	113
	E Konstruktion der Basisvektoren aus der reduzierten Darstellung	115
	Literaturverzeichnis	118

I. Einleitung

Die Struktur von K_2SnCl_6 gehört zum Antifluorittypus (Fig. 1), die Raumgruppe ist O_h^5 ($Fm\bar{3}m$), und wurde von Dickinson (1) gelöst.

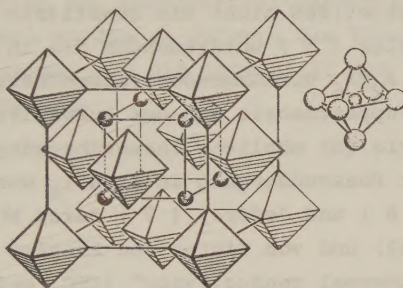


Fig. 1 nach D'ANS LAX (44)

K_2SnCl_6 kleine Kugeln = K, Oktaeder = $SnCl_6$ - Gruppe
Die Anordnung der $SnCl_6$ - Gruppe ist in der Nebenzeichnung dargestellt.

Die Strukturparameter sind:

Sn: (4 a) (0,0,0); F.C.
K: (8 c) $\pm$ (1/4, 1/4, 1/4); F.C.
Cl: (24 e) $\pm$ (uoo, ouo, gou); F.C.
 $u \approx 0.245$; $a = 10.0$ (25°C)

Engel (2) wies darauf hin, daß bei Verbindungen mit der Summenformel $R_2R^{4+}Cl_6$ Abweichungen von der kubischen Struktur von dem Parameter u des Anions abhängen, dieser Parameter ist durch die Summe der Radien des Anions und des Kations R^{4+} gegeben. Instabil wird die Struktur bei $u \geq 0.25$, für den Radius des Kations ergibt sich daraus ein "kritischer" Wert von $0.7 \text{ \AA}$. Nach Engels Kriterium ist es verständlich, daß K_2SnCl_6 , das zwar bei Zimmertemperatur noch kubisch ist, zu den instabilen Strukturen dieses Typs gehört, denn der Ionenradius von Sn^{4+} beträgt $0.71 \text{ \AA}$ (3).

Aus den Messungen der spezifischen Wärme von Morfee (4) war im K_2SnCl_6 ein Phasenübergang bei 262.1 K bekannt. Der Übergang zeigte sich in einem mit einem Sprung verbundenen λ -Punkt der spezifischen Wärme. Morfee erklärte den Phasenübergang mit einer Verdrehung der $SnCl_6$ -Oktaeder um die Bindung Sn-Cl aus der Gleichgewichtslage. Eine Abschätzung der Gitterenergie zeigte, daß die Gleichgewichtslage energetisch nicht die günstigste ist.

O'Leary und Wheeler (5) untersuchten die in Verbindungen des Typs R_2MX_6 vorkommenden Phasenübergänge auf der Basis der Gruppentheorie und der Auswahlregeln aus der Landau Theorie für mögliche Phasenübergänge zweiter Art. Ein zweiter Phasenübergang in K_2SnCl_6 wurde von Sasana et al. (6) und Jeffrey (7) durch NQR-Messungen, vgl. auch (40, 42) und von Winter und Rössler (8) mit Messungen der "ionic thermal conductivity" (ITC) gefunden, dagegen zeigten die Mößbauer und Raman Experimente an dieser Substanz nur einen Übergang.

Die von Jeffrey gefundenen Übergänge liegen bei 257 K und 264 K, Die Messungen weisen auf eine Rotationsmode der $SnCl_6$ Oktaeder um Achsen parallel der Bindung Sn-Cl, wobei der Rotationswinkel in der kubischen Phase 90° beträgt, was einem vollständigen Durchrotieren der $SnCl_6$ Oktaeder gleichkommt. Diese Rotationsmode setzt nach Jeffreys Ergebnissen schon nach der Phasenumwandlung bei $T_{C2}=257$ K ein, und geht dann zu höheren Temperaturen bei $T_{C1}=264$ K in die kubische Phase über.

Die vorliegende Arbeit über K_2SnCl_6 gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil enthält die Untersuchung der Hochtemperaturstruktur an Einkristallen mit dem Diffraktometer und mit Filmmethoden. Bei der Verfeinerung der Hochtemperaturstruktur aus den Diffraktometerdaten standen die Temperaturparameter und die Abweichungen von der Ideal-

struktur, die sich in der Differenzfouriersynthese zeigten, im Vordergrund. Die Filmaufnahmen nach der monochromatischen Laue-Technik sollten Information über die Fehlordnung bringen. Die Fehlordnung ist in dieser Struktur vor allem aus der Bewegung der SnCl_6 Moleküle zu erwarten.

Der zweite Teil beschreibt die apparative Entwicklung, die Konstruktion des Guinier-Tieftemperaturdiffraktometers. Im dritten Teil werden an Pulvern die Phasenumwandlungen über die Metrikänderung und die Intensität der Überstrukturreflexe untersucht.

II. Messungen an K_2SnCl_6 in der Hochtemperaturphase

1. Strukturverfeinerung in der Hochtemperaturphase

Bei der Verfeinerung der Struktur des K_2SnCl_6 in der Hochtemperaturphase galt das Interesse vor allem der Frage, inwieweit die Temperaturfaktoren der Hochtemperaturphase Hinweise auf die Rotation der Oktaeder geben. Die Messungen dazu wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer unseres Instituts durchgeführt. Für die Rechnungen stand das Strukturverfeinerungs-Programmpaket von George Sheldrick, SHELX-761 zur Verfügung, gerechnet wurde am Leibnitz Rechenzentrum in München.

Als Probe diente ein oktaedrischer Kristallit der Kantenlänge von maximal 0.3 mm mit gut ausgebildeten Oberflächen, die eine numerische Absorptionskorrektur ermöglichten. An diesem Kristall wurden mit $M\alpha K_\alpha$ Strahlung bis zu $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 2$ etwa 1200 Reflexe gemessen, die sich allerdings aufgrund der hohen Symmetrie - Fm3m - auf 264 voneinander unabhängige Reflexe reduzierten. Mit diesem Datensatz wurden durch least-squares Rechnung die strukturellen Parameter der Hochtemperaturphase verfeinert. Der einzige freie Ortsparameter ist die Koordinate x des Chlors auf dem Gitterkomplex (e). Die Punktsymmetrie des Chlors ist 4 mm damit ist im Rahmen der harmonischen Näherung ein anisotroper Temperaturfaktor mit zwei voneinander unabhängigen Komponenten möglich (9) (10). Weitere zur Verfeinerung freie Parameter sind die Temperaturfaktoren des Kaliums und des Zinns, die jeweils aus nur einer Komponente bestehen.

Die Abhängigkeit des R-Werts von den Parametern zeigt die Fig. 2 Die Abszisse zeigt die Nummer der Zyklen, die Ordinate gibt die Parameter an.

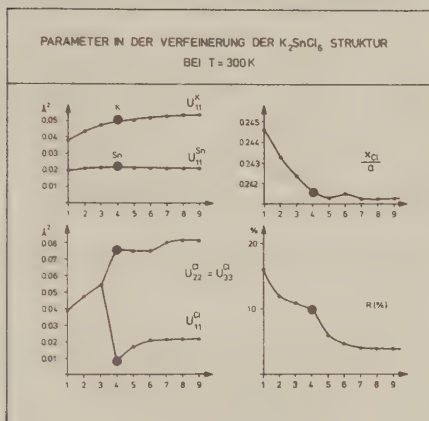


Fig. 2 Änderung der Parameter bei Verbesserung des R-Werts
Die Abszisse zeigt die Nummer der Zyklen

Zunächst wurde die Struktur mit einem isotropen Temperatur Cl-Parameter verfeinert. Der optimale R-Wert liegt dabei bei nur 11%. Man erkennt, daß schon zu Anfang der Verfeinerung die endgültigen Parameter für Kalium und Zinn gefunden werden: Die "kritischen" Parameter für diese Struktur liegen - erwartungsgemäß - beim Chlor. Die Substitution des isotropen Cl - Parameters durch einen anisotropen mit zwei freien Komponenten bringt schließlich eine "signifikante" (11) Verbesserung des R-Werts auf 4%. Dem Sprung des R- Werts entspricht die Änderung des Temperaturfaktors: Die zuvor runden Cl- Ionen werden zu zweiachsigen Rotations-Ellipsoiden mit den Achsenverhältnissen 2:1 verformt, das entspricht einem Verhältnis von 4:1 in den Parametern des Temperaturfaktors die den mittleren Auslenkungsquadraten proportional sind. Entsprechend dem Modell der Rotation der Oktaeder liegt die lange Achse des Temperaturfaktors in Richtung senkrecht zur Bindung Sn - Cl, während die kurze Achse in Bindungsrichtung liegt.

Die aus der Verfeinerung als optimal erhaltenen Parameter sind:

x_{C1}	0.2410	$\pm$ 0.0002
$u_{11}(C1)$	0.0213	$\pm$ 0.0010
$u_{22}(C1)$	0.0821	$\pm$ 0.0018
$u_{11}(K)$	0.0538	$\pm$ 0.0012
$u_{11}(Sn)$	0.0205	$\pm$ 0.0003

Diese Werte stimmen mit den von Lerbscher (12) gefundenen überein.

Der mit diesen Parametern erhaltene R Wert, definiert als

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{\omega_{L_2}} |F_{obs}^{(\omega)} - F_{CAL}^{(\omega)}|}{\sum_{\omega_{L_2}} |F_{obs}^{(\omega)}|}}$$

ist 3,8%, die mit den statistischen Gewichten gewichteten Streuamplituden führen auf den R Wert

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{\omega_{L_2}} \sqrt{g_{L_2}} |F_{obs}^{(\omega)} - F_{CAL}^{(\omega)}|}{\sum_{\omega_{L_2}} \sqrt{g_{L_2}} |F_{obs}^{(\omega)}|}}$$

RW = 3,3%.

II 2 Librationskorrektur

Cruickshank (13) wies darauf hin, daß die bei Drehbewegungen von Molekülen (Librationen) erhaltenen Ortsparameter von zum Molekül gehörenden Atomen bei großer Amplitude der Drehbewegung als zu klein gemessen werden. Bei großen Amplituden ist die Dichte der Atome auf einem Kreisbogen verteilt, wobei der Schwerpunkt dieses Bogens innerhalb des Kreisbogens liegt. Deshalb wird anstatt der wahren Bindungslänge r , die dem Radius des Kreisbogens entspricht, ein zu kleiner Wert $r - \Delta r$ gemessen. Die Bestimmung der Korrektur Δr erfolgt nach der von Shoemaker und Trueblood (14) vorgeschlagenen und von Willis (15) referierten Methode, die hier kurz dargestellt werden soll.

Die aus der Verfeinerung erhaltenen Temperaturparameter für das Atom α sind die Matrixelemente der Matrix

$$\text{II 1} \quad B^A(\alpha) = \sum_{jq} \underline{u}(\alpha | jq) \underline{u}^*(\alpha | jq) = \langle \underline{u}(\alpha) \underline{u}(\alpha)^T \rangle$$

wobei über alle Moden jq summiert wird: $\underline{u}(\alpha)$ ist der momentane Auslenkungsvektor des Atoms α , $\underline{u}(\alpha/jq)$ ist die Auslenkung des Atoms α durch die Mode (jq) .

Nun fasst man eine beliebige Atomgruppe zu einem Molekül zusammen und führt anstelle des atomaren Auslenkungsvektors $\underline{u}(\alpha/jq)$ für eine Mode jq , einen Auslenkungsvektor $\underline{u}_{\text{Mol}}$ für das ganze Molekül κ ein:

$$\underline{u}_{\text{Mol}}(jq) = \begin{pmatrix} u_1(\kappa | jq) \\ u_2(\kappa | jq) \\ u_3(\kappa | jq) \\ \Theta_1(\kappa | jq) \\ \Theta_2(\kappa | jq) \\ \Theta_3(\kappa | jq) \end{pmatrix}$$

$u_i(\kappa | jq)$ sind die Translationen in Richtung x, y, z ,

$\Theta_i(\kappa | jq)$ sind die Rotationswinkel um die Achsen x, y, z .

Die Matrix für den Temperaturfaktor des Moleküls κ ist damit

$$B_{\kappa}^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} T & S \\ (S^*)^T & L \end{pmatrix}$$

mit

$$T(\kappa) = \langle \underline{u}(\kappa)(\underline{u}(\kappa))^T \rangle$$

II 2

$$L(\kappa) = \langle \underline{\Theta}(\kappa)(\underline{\Theta}(\kappa))^T \rangle$$

$$S(\kappa) = \langle \underline{u}(\kappa)(\underline{\Theta}(\kappa))^T \rangle$$

$\underline{u}(\kappa)$ ist die momentane Translationsauslenkung des Moleküls, $\underline{\Theta}(\kappa)$ ist der Vektor der Librationsbewegung.

Analog den durch die Punktsymmetrie des Atoms gegebenen Bedingungen für die Matricelemente des atomaren Temperaturfaktors gibt es Bedingungen für die Elemente der Matrizen T , L , S , die hier durch die Punktsymmetrie des Molekülschwerpunkts gestellt werden (15) (16). Dabei gelten für die Matrix S aus der Verknüpfung eines polaren Vektors $\underline{u}(\kappa)$ mit einem axialen $\underline{\Theta}(\kappa)$ besondere Regeln: Für zentrosymmetrische Moleküle zum Beispiel folgt $S = 0$.

Das Problem besteht nun darin, die molekularen Parameter aus den atomaren zu bestimmen. Dazu wird die Auslenkung $\underline{u}(\kappa, \alpha)$ des Atoms α im Molekül κ , als

$$\underline{u}(\kappa, \alpha) = \underline{u}(\kappa) + \underline{\Theta}(\kappa) \times \underline{r}(\kappa, \alpha)$$

ausgedrückt, oder, mit der Matrix

$$R(\kappa, \alpha) = \begin{pmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{pmatrix}$$

welche die Information über den Atomort $\underline{r}(\kappa, \alpha)$ des Atoms α bezüglich des Molekülschwerpunkts enthält,

$$\underline{u}(\kappa, \alpha) = \underline{u}(\kappa) + R(\kappa, \alpha) \cdot \underline{\Theta}(\kappa)$$

Eingesetzt in (II 1) erhält man mit (II 2) die gesuchte Beziehung zwischen den atomaren Parametern $B(\kappa, \alpha)$, $R(\kappa, \alpha)$ und den molekularen $T(\kappa)$, $L(\kappa)$, $S(\kappa)$:

$$\text{II 3 } B(\kappa\alpha) = T(\kappa) + R(\kappa\alpha) \cdot L(\kappa) \cdot (R(\kappa\alpha))^T + S(\kappa) \cdot (R(\kappa\alpha))^T + R(\kappa\alpha) (S(\kappa))^T$$

Da alle Matrizen symmetrisch sind, ist im allgemeinen zentrosymmetrischen Fall pro Molekül mit 12 unabhängigen Matrixelementen T_{ik} und L_{ik} zu rechnen. Auf der linken Seite der obigen Gleichung stehen pro Atom 6 Elemente, bei n Atomen also $6n$, mindestens aber 12, da zu einem Molekül mindestens zwei Atome gehören. Im allgemeinen wird also die Zahl der atomaren Parameter die der molekularen übersteigen, zumal der Molekülschwerpunkt oft eine höhere Punktsymmetrie als die der Atomlagen zeigt, was die Zahl der unabhängigen molekularen Parameter ≤ 12 gegenüber den atomaren weiter verringert. Die Anzahl der Gleichungen II 3 ≥ 12 übersteigt also im allgemeinen die Zahl ≤ 12 der unbekannten molekularen Parameter. Die Werte der molekularen Parameter müssen dann über least-squares Rechnung den verschiedenen atomaren Parametern angepasst werden.

Die Bedingung, daß verschiedene Atome Bestandteile eines in sich starren Moleküls sind, bedeutet eine zusätzliche Annahme. Wie gut diese Annahme erfüllt ist, zeigt sich an den Abweichungen der aus den optimalen molekularen Parametern nach (II 3) berechneten atomaren Parametern von ihren tatsächlichen, aus der Strukturverfeinerung gewonnenen Werten, die um so kleiner werden, je "starrer" das Molekül wird. Große Abweichungen lassen auf interne Schwingungen des Moleküls schließen, womit der Begriff des starren Moleküls mit seinen eigenen Parametern sinnlos wird.

Im Fall des K_2SnCl_6 wird angenommen, daß die $SnCl_6$ Oktaeder ein in sich starres Molekül bilden. Die Symmetrie des Schwerpunkts ist $m\bar{3}m$, so daß sowohl die Matrix L als auch T nur jeweils ein freies Element l , t auf der Hauptdiagonalen zeigt. Dagegen ist die Punktsymmetrie des Chlors $4mm$, was in der Matrix $B(\kappa, \alpha)$ des atomaren Temperaturfaktors zu zwei voneinander unabhängigen Elementen α, β führt.

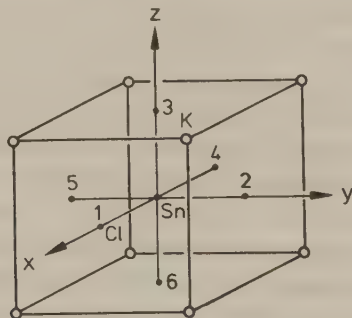


Fig. 3 $SnCl_6$ Molekül

Für alle -symmetrisch äquivalenten- Cl-Ionen stehen sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite von Gleichung (II) zwei Parameter, so daß in diesem Fall, zunächst abgesehen vom Zinn, das Problem exakt lösbar ist.

Für das Atom Nr. 1 aus Fig. 3 gilt dann nach Gleichung (II 3):

$$\begin{pmatrix} \alpha_a & 0 & 0 \\ 0 & \beta_a & 0 \\ 0 & 0 & \beta_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_1 \\ 0 & \bar{r}_1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l & 0 & 0 \\ 0 & l & 0 \\ 0 & 0 & l \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{r}_1 \\ 0 & r_1 & 0 \end{pmatrix}$$

Damit ist

$$\alpha_a = t$$

$$\beta_a = t + l r^2$$

$$l = \frac{\beta - \alpha}{r^2}$$

Man überzeugt sich aber sofort, daß auch für das Sn-Ion mit nur einem Parameter α_{Sn} wegen seiner Punktsymmetrie (m3m) die Bedingung

$$\alpha_{Sn} = t$$

auch erfüllt ist, da $\alpha_{Sn} \approx \alpha_u$. Die Annahme eines starren Oktaeders ist also gerechtfertigt.

Mit $\alpha_u = 0.02 \text{ \AA}^2$ und $\beta_u = 0.08 \text{ \AA}^2$ folgt $l = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^2$ und damit für die Korrektur in Näherung für $l \ll 1$

$$\delta \pm(\alpha) = -r(\alpha) \cdot l = 0.024$$

Der korrigierte Cl-Ortsparameter ist 0.2434 ± 0.0002 gegenüber dem unkorrigierten Wert von 0.2410 ± 0.0002

II 3. Differenzfouriersynthese

Mit den aus der Verfeinerung erhaltenen optimalen Parametern wurde eine Differenzfouriersynthese gerechnet. Eine Differenzfouriersynthese entsteht, indem die gemessenen Streuamplituden mit den aus einem Modell errechneten Phasen kombiniert werden, mit diesen Struktur Faktoren eine Struktur errechnet und von dieser Struktur die Modellstruktur subtrahiert wird. Die so errechnete Dichte zeigt stilisiert die Fig. 4. In Fig. 4 a liegt die Bindung Sn-Cl in der Schnittebene durchs Chlor, in Fig. 4 b liegt sie senkrecht dazu. Die Schnittebene ist in Fig. 4 b um $0.2 \text{ \AA}$ in Richtung der Sn-Cl Bindung aus dem Schwerpunkt des Cl Ions verschoben.

Die original Fourier Karten zu diesen Abbildungen (4a, 4b) sind im Anhang D zu finden. In Fig. 4a ist - gegenüber dem Modell - das Cl Ion in der Mitte ausgehöhlt und die Dichte zu den Rändern hin verschoben. Besonders ausgeprägte Maxima zeigen sich in Richtung senkrecht zur Bindung Sn-Cl, aber auch in Richtung der Bindung Sn-Cl gibt es Maxima, allerdings von geringerer Dichte. Die höchsten Beträge sowohl der Maxima als auch der Minima liegen bei $1 \text{ Elektron} / \text{\AA}^3$, über $1 \text{ \AA}^3$ integriert werden ± 0.5 Elektronen nicht überschritten.

Die Form der Dichteverteilung am Ort des Chlors in Fig. 4 b zeigt, daß die Dichtemodifikation nicht durch etwa einen Ring um den Rand des Chlors erklärbar ist, sondern tatsächlich auf eine Auslenkung in Richtung der Hauptachsen schließen läßt. Die Maxima in Richtung der Bindung Sn-Cl sind durch eine akustische Mode erklärbar, zumal das Zinn die äquivalenten Ausbuchtungen zeigt. Interessanter sind die Maxima senkrecht zur Bindung: Hier ist offenbar die Rotation der Oktaeder zu erkennen, zumal die Maxima des Dichteüberschusses auf einem Kreisbogen durch die Ruhelage der Cl Ionen liegen. Nach dem Bild von Fig. 4 a ist nicht auszuschließen, daß die Cl - Oktaeder um 90° oder mehr durchschwingen, da beide, zu einem Oktaeder gehörenden Cl Ionen über eine Dichtebrücke entlang des Kreisbogens miteinander verbunden sind.

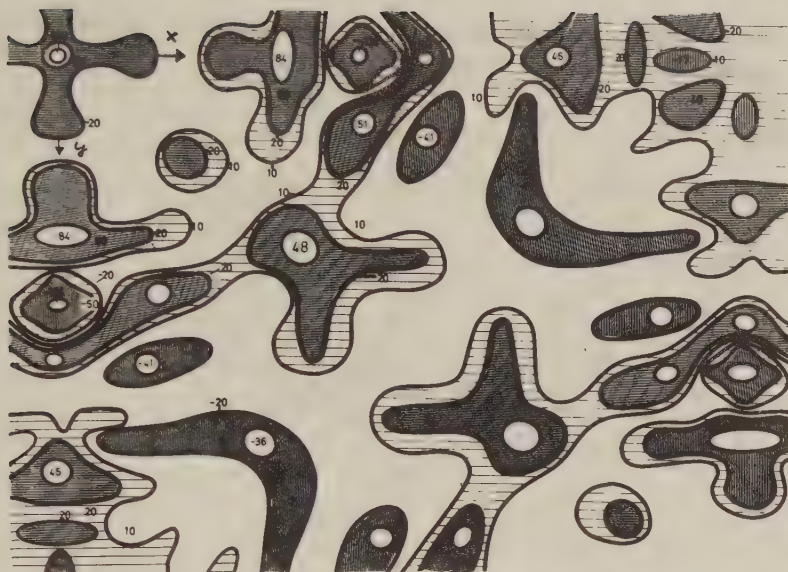


Fig. 4 a Differenzfouriersynthese:
Schnitt in der $(x y 0)$ Ebene



Fig. 4 b Differenzfouriersynthese, Schnitt in der $(x y 0,22)$ Ebene

Um die Dichte ρ in $e/\text{\AA}^3$ zu erhalten, sind die Zahlenwerte durch 150 zu dividieren.

Die Auslenkungen der Chlor und Kalium Ionen sind qualitativ in der Fig. 5 an einem Molekül dargestellt.

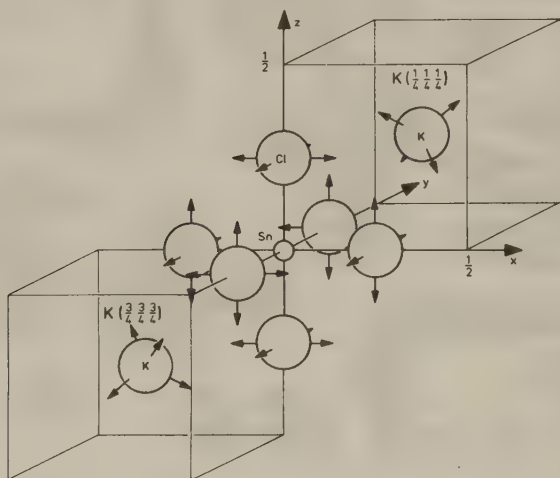


Fig. 5 Auslenkungen der Ionen des K_2SnCl_6 Moleküls in der Hochtemperaturphase (qualitativ)

Die Kalium Ionen in Fig. 4 b zeigen Ausbuchtungen in Richtungen der Raumdiagonalen (111), wobei die Auslenkungen nicht in Richtung der benachbarten Sn Ionen, sondern zu den Lücken in der Struktur weisen.

Die hier gezeigte dynamische Interpretation des Differenz-fourierbildes ist nur gültig, weil weitere Messungen (17) die Existenz einer dynamischen Fehlordnung nachweisen. Die Dichtebrücken im Fourierbild könnten auch durch Bindungselektronen verursacht werden.

Im Rahmen der harmonischen Näherung hat die durch die thermische Bewegung verursachte Ladungsverteilung die Form eines dreiachsigen Rotations Ellipsoids, sofern sie nicht aus Symmetriegründen weiter eingeschränkt ist. Die hier gefundenen Auslenkungen lassen sich daher nur unter der Annahme anharmonischer anisotroper Beiträge zu den Potentialen der K^+ und Cl^- Ionen erklären' (28). Die Formen der Potentiale dritter Ordnung für das Kalium und viert Ordnung für das Chlor zeigt schematisch die Abbildung 6.

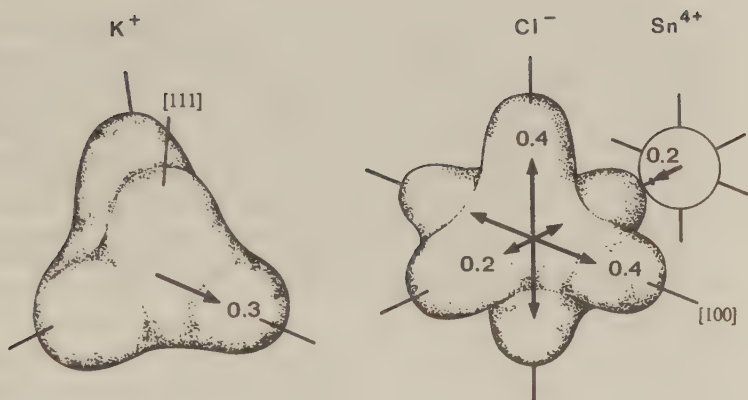


Fig. 6 Schema der Potentialflächen 3. u. 4. Ordnung für das K^+ und Cl^- Ion (nach Willis 18)

Bei der Interpretation kleiner Abweichungen in einer Fouriersynthese besteht die Gefahr, daß durch Abbrucheffekte oder durch einzelne falsch gemessene Reflexe verursachte Schwankungen im Fourierbild als tatsächliche Dichteschwankungen gedeutet werden. Um Abbrucheffekte als Ursache auszuschließen, kann die Rechnung mit einem verkürzten Datensatz wiederholt werden. Zur Differenzfouriersynthese lieferten Reflexe bis zu einem Glanzwinkel von 45° einen Beitrag. Zur Probe wurde die Rechnung mit einem Datensatz mit Reflexen $\theta \leq 40^\circ$ wiederholt. Das in Abbildung 7 dargestellte Ergebnis für die Dichte entlang der (100) Achse zeigt, daß der verkürzte Datensatz die Dichteschwankungen weniger ausgeprägt wiedergibt. Offenbar liegt die Ursache für die beobachtete Struktur nicht in Abbrucheffekten. Die Messung wurde noch an einem zweiten Individuum wiederholt, auch hier zeigt die Diff. Fourierkarte die oben genannten Schwankungen. Bei dieser Messung wurde der Reflex (400) vermutlich aufgrund von Extinktion oder Umweganregung um 20 % zu schwach gemessen. Vernachlässigt man

diesen Reflex, und vergleicht die DF. mit der unter Berücksichtigung des Reflexes (400) gewonnenen, so zeigt sich, daß die ohne den fehlerhaften Reflex erhaltene DF. glatter als die andere ist: in der ersteren sind nennenswerte Abweichungen nur noch in der Umgebung der K^+ und Cl^- Ionen zu finden, während die mit dem falschen Reflex (400) errechnete Differenzfouriersynthese auch beträchtliche Minima an im Modell leeren Stellen liefert. Die Modifikation der Ladungsverteilungen für das Cl^- und K^+ Ion sind offensichtlich von zufälligen Besonderheiten der Datensätze unabhängig und entsprechen wahrscheinlich der tatsächlichen Ladungsverteilung im $K_2 Sn Cl_6$.

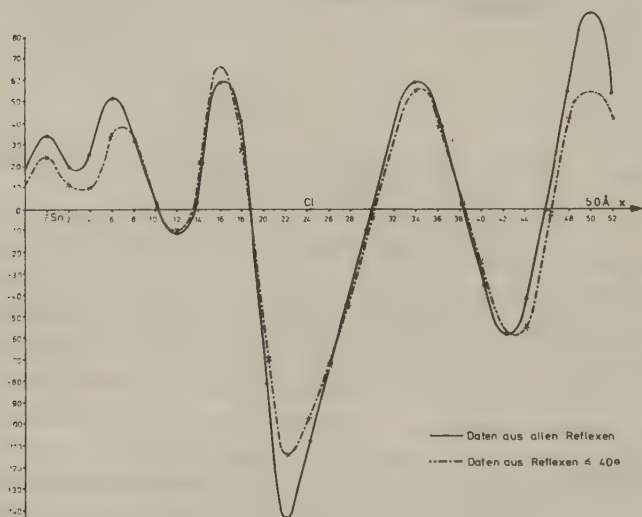


Fig. 7 Schnitt durch die Differenzfouriersynthese bei $x=0$
Vergleich der aus dem vollen Datensatz gewonnenen
Dichteverteilung mit der aus einem Datensatz aus
Reflexen $\theta \leq 40^\circ$

II 4. Information aus der Varianzanalyse zum Temperaturfaktor

Zum direkten Nachweis, daß anisotrope Beiträge in den Temperaturfaktoren höherer als zweiter Ordnung für die Dichtevariationen ursächlich sind, fehlt in den Strukturprogrammsystemen die Möglichkeit es nachzurechnen. Es gibt aber einen Hinweis aus den Grundreflexen der - auch ohne Kenntnis des diffusen Bildes - eine Modifikation der Temperaturparameter nahelegt.

Eine Dichtedifferenz im Realraum, wie sie die Differenz-fouriersynthese zeigt, hat ihre Entsprechung im reziproken Raum in einer Abweichung der gemessenen von den errechneten Streuamplituden. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß in der Lage des Maximums der Differenz der beobachteten zu den errechneten Reflexen Information über die Art des fehlerhaften Parameters liegt. Unter Lage des Maximums sei die Lage bezüglich eines bekannten Parameters, z.B. bezüglich der reziproken Koordinaten oder des Betrags des reziproken Gittervektors verstanden.

Die Differenzen der gemessenen Streuamplituden zu den errechneten werden von dem Strukturprogramm SHELX in sogenannten Varianzanalysen geliefert. Dabei ist die gewichtete Differenz der Streuamplituden bezüglich eines wählbaren Parameters gelistet. Die in Anhang B gezeigte Methode besteht nun darin, daß das Maximum der Varianz aus der optimalen Struktur unter Voraussetzung eines fehlerhaften Parameters berechnet und mit der tatsächlichen Lage verglichen wird.

Einige Beispiele für das Verhalten der Varianz bei Verstimmung eines Parameters zeigt die Fig. 8

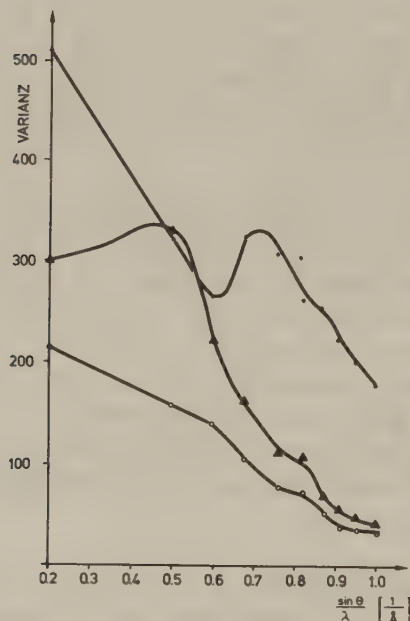


Fig. 8 Varianz in Abhängigkeit von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ für verschiedene Temperaturparameter:

- optimale Parameter; $u_{Sn} = 0.021$, $u_K = 0.056$, $R = 2\%$
- ▲ u_K verstimmt: $u_K = 0.06$, $R = 3\%$
- u_{Sn} verstimmt: $u_{Sn} = 0.025$, $R = 8\%$

Bei optimaler Verfeinerung ohne Extinktionskorrektur und dem statistischen Gewichtsschema steigt die Varianz - aufgrund der Extinktion - zu kleinen $\sin \theta / \lambda$ Werten an. Wird nun ein Parameter variiert und festgehalten (im Beispiel der Temperaturfaktor für das Sn und K Ion), so zeigt sich diese Änderung an einer Ausbuchtung der Varianz an einer für den jeweiligen Temperaturfaktor charakteristischen Stelle der $\sin \theta / \lambda$ Skala.

Im Beispiel wurden die Temperaturfaktoren für Sn und K um 10% und 30% variiert. Die bei optimaler Verfeinerung bei $\sin\theta/\lambda = 0.82$ und 0.58 sichtbaren Stufen lassen sich als Folge der mangelnden Korrektur 4. Ordnung zu den Cl-Parametern $u_{11}=0.02$ und $u_{22}=u_{33}=0.08$ interpretieren: ein Maximum der Varianz bei $\sin\theta/\lambda = 0.82$ entspricht nach der Korrektur des Einflusses des Formfaktors einem Maximum von dF/dq bei $\sin\theta/\lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$. Das ist aber genau die Stelle, an der sich die Korrektur 4. Ordnung an einem Temperaturfaktor $u_{11} = 0.02$ auswirkt:

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{2}{8\pi^2 u_{11}}} \approx 1.0 \text{ \AA}^{-1}$$

In gleicher Weise entspricht das Maximum bei 0.58 der Korrektur des Temperaturfaktors $u_{22} = u_{33} = 0.08$.

Das hier gezeigte Verfahren bietet die Möglichkeit, nach optimaler Verfeinerung auf die Art der noch falschen Parametern zu schließen und erlaubt somit eine Prüfung, ob die Verfeinerung unter Berücksichtigung aller Parameter optimal ist, oder ob sie sich bezüglich eines Teils der Parameter in einem Nebenminimum befindet. Insbesondere werden Hinweise auf eventuell fehlende Parameter gegeben, die in dem Verfeinerungsprogramm gar nicht berücksichtigt werden: z.B. eine Korrektur höherer als 2. Ordnung zum Temperaturfaktor.

III Das diffuse Streak System

1. Experimenteller Befund

Röntgenfilmaufnahmen an K_2SnCl_6 Einkristallen nach der Precession- (Fig. 9) oder der monochromatischen Laue Technik (Fig. 10, 11) lassen bei langer Belichtungszeit ein die Grundreflexe verbindendes diffuses Streak System erkennen.

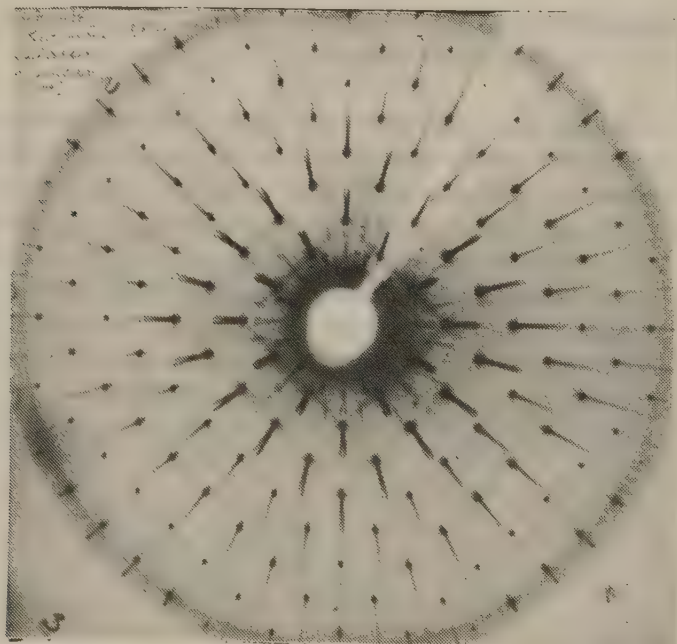


Fig. 9 Precessionaufnahme der 1. Schicht der (100) Zone von K_2SnCl_6 . Belichtungszeit: 48 h, MoK Strahlung, 40 kV 30 mA.

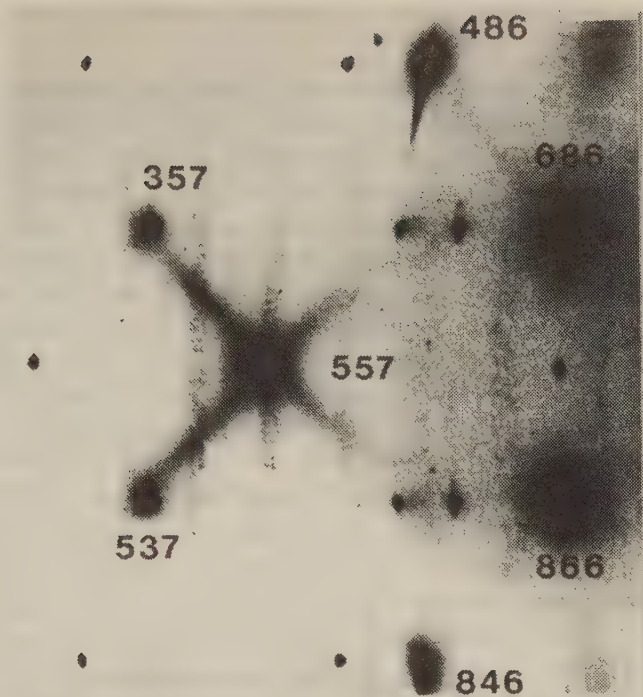
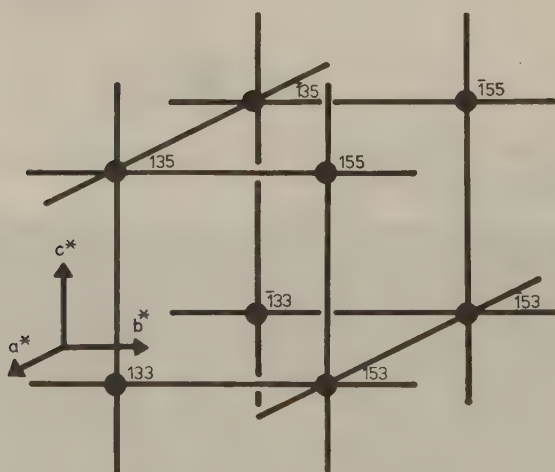


Fig. 10 Monochromatische Laue Aufnahme der Umgebung des Reflexes (557). Die Streaks liegen tangential zur Ewaldkugel.



Fig. 11 Monochromatische Laue Aufnahme des Streaksystems senkrecht zur Ewaldkugel. Die schwachen "Reflexe" sind die Durchstoßpunkte der Streaks durch die Ewaldkugel.

Die Durchstoßpunkte der Streaks durch die Ewaldkugel in Fig. 11 zeigen, daß die Streaks nicht durch Schnitte von diffusen Ebenen mit der Ewaldkugel, sondern durch "Stangen" im reziproken Raum erzeugt werden. Diese "Stangen" verbinden die Grundreflexe in Richtung der reziproken Basisvektoren. Die Auswertung zahlreicher Aufnahmen nach der monochromatischen Laue Technik und Precession Aufnahmen von der O. Schicht der (001) Zone ergaben die in Bild 12 gezeigte Verteilung der Streaks im reziproken Raum. Sehr starke Streaks sind zwischen ungeradzahlig indizierten Reflexen zu finden, während die Streaks zwischen geradzahlig indizierten Reflexen nur schwach sind. Es gibt keine Streaks, die Reflexe der Indizierung (hhl) in Richtung von l verbinden.



DIFFUSE STREAK SYSTEM IN K_2SnCl_6

Fig. 12 Schema des Streaksystems

Der geringe Durchmesser der Streaks - vergleichbar mit dem eines Braggreflexes - und die schwache Modulation der Intensität auf dem Streak zwischen zwei Bragg Reflexen zeigen, daß die Ursache der Streaks im Kristallraum in einer flächenhaften Fehlordnung mit starker Korrelation in der Fläche zu suchen ist. Offenbar ist die den geringen Durchmesser der Streaks bedingende Laue Funktion in der Fläche gut erfüllt. Die schwache Intensitätsmodulation in Richtung des Streaks zeigt, daß nur wenige parallelen Ebenen eine Phasenbeziehung von einer Ebene zur benachbarten zeigen, die Korrelation zwischen den Ebenen ist demnach gering.

Die Frage, ob die Ursache für das Streaksystem in einer statischen oder dynamischen Fehlordnung zu suchen ist, wurde von Boysen (17) durch Messungen an einem 3 - Achsen Neutronenspektrometer gelöst: Er konnte zeigen, daß das Streaksystem bis auf einen geringen elastischen Rest inelastischen Ursprungs ist. Das Streaksystem wird durch eine über die ganze Brillouinzone in der Energie tiefliegende, d.h. weiche Mode erzeugt, die am X - Punkt, entsprechend der Zunahme der Intensität zur Mitte des Streaks, ihre tiefste Energie erreicht. Die Lage der Streaks bezüglich der ersten Brillouinzone zeigt die Abbildung 13 . Für einen zum Streak beitragenden Ein- Phononenstreuprozess ist der Wellenvektor $\underline{q}$ vom nächsten Braggpunkt in der Brillouinzone (311) zum Punkt A auf dem Streak und der Ewaldkugel in Abb. 14 eingetragen. Man erkennt, daß der Wellenvektor $\underline{q}$ immer in Richtung des Streaks weist. Von Multiphononenprozessen, deren Beitrag nur in hohen Ordnungen bis zu 20 % der diffusen Strahlung betragen kann (19, 20), sei im Folgenden abgesehen.

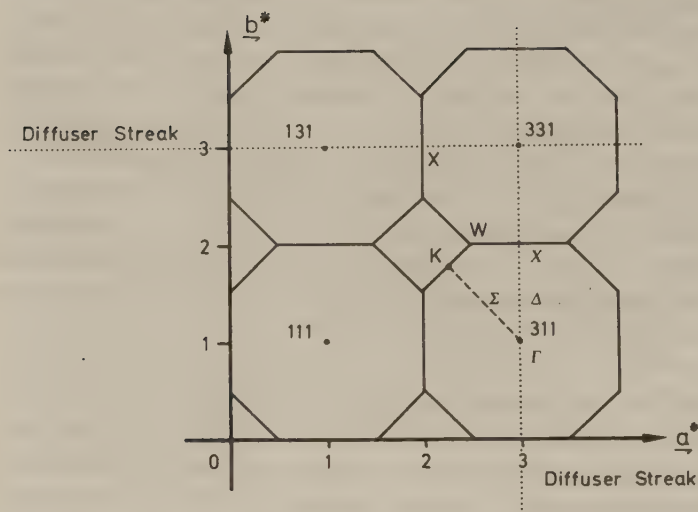


Fig. 13 Streak mit 1. Brillouinzone in der $(hk1)$ Ebene

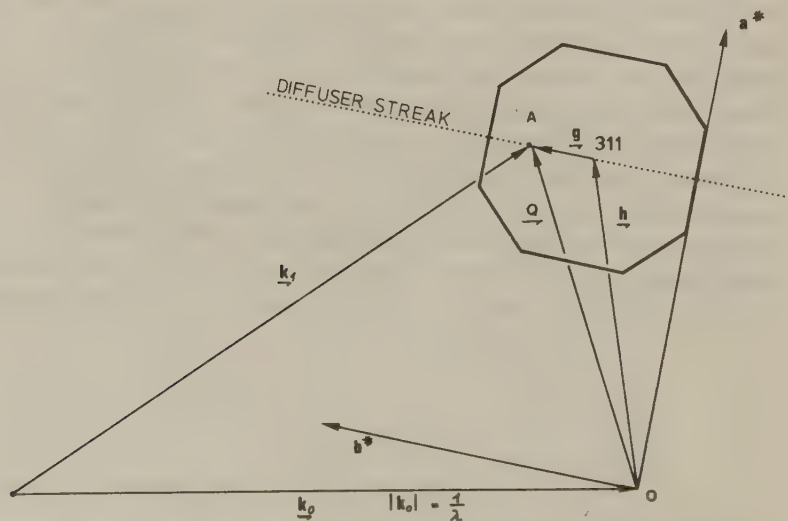


Fig. 14 Lage des Wellenvektors $\underline{q}$ bezüglich des Streaks
 $\underline{Q}$ Beugungsvektor, $\underline{H}$ ganzzahliger rez. Gittervektor

III 2. Interpretation des Streaksystems

In der harmonischen Näherung gilt für die gestreute Intensität eines thermisch angeregten Kristalls an einem Punkt $\underline{Q}$ in der Brillouinzone (die Nomenklatur entspricht 15)

$$I(\underline{Q}) = I_o(\underline{Q}) + I_1(\underline{Q})$$

I_o beschreibt den Anteil der Braggstreuung:

$$I_o(\underline{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{v_a} N^2 \cdot \sum_{\underline{H}} |F(\underline{H})|^2 \delta(\underline{Q} - 2\pi \underline{H})$$

$$F(\underline{H}) = \sum_{\kappa=1}^n f_{\kappa}(\underline{H}) e^{-i \underline{H} \cdot \underline{r}_{\kappa}} e^{2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}(\kappa)}$$

N ist die Gesamtzahl der Zellen im Kristall, n ist die Zahl der Atome in einer Elementarzelle, $e^{-W_{\kappa}(\underline{H})}$ ist der Temperaturfaktor mit

$$W_{\kappa}(\underline{H}) = \frac{1}{N m(\kappa)} \sum_{j,q} |2\pi \underline{H} \cdot \underline{e}(\kappa/jq)|^2 \frac{E_j(q)}{\omega_j^2(q)}$$

κ ist die Nummer des Atoms in der Elementarzelle

j ist die Nummer der Mode

$\underline{q}$ ist der Wellenvektor

$\underline{e}(\kappa/jq)$ ist der Polarisationsvektor des Atoms

$\omega_j(q)$ ist die Frequenz der Mode j bei $\underline{q}$, $E_j(q)$ ist die Energie der Mode j .

In der Einphononen Näherung ist die Intensität außerhalb der Bragg Position die Summe der an den einzelnen Moden $\underline{jq}$ gestreuten Intensitäten $I(\underline{jq})$

$$I_1(\underline{Q}) = \sum_{\underline{jq}} I(\underline{jq})(\underline{Q})$$

Die an einer einzelnen Mode $(\underline{jq})$ gestreuten Intensität ist

$$III \quad I_1(\underline{jq})(\underline{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{v_a} N \cdot \frac{E_j(q)}{\omega_j^2(q)} \left| \sum_{\kappa=1}^n \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}}} f_{\kappa}(\underline{Q}) e^{-i \underline{Q} \cdot \underline{r}_{\kappa}} e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_{\kappa}} \right|^2$$

$\underline{e}(\kappa/jq)$ ist der dreidimensionale, zu einem Atom κ gehörende Teil des 3n-dimensionalen Polarisationsvektors $\underline{e}(\underline{jq})$ der ein Lösungsvektor der dynamischen Matrix $D(\underline{q})$ zum Eigenwert

$$\omega_j^2(\underline{q}) \text{ ist (15, 21) :}$$

$$III \quad 2 \quad \omega_j^2(\underline{q}) \cdot \underline{e}(\underline{jq}) = D(\underline{q}) \cdot \underline{e}(\underline{jq})$$

Aus der periodischen Randbedingung folgt, daß der Wellenvektor $\underline{q}$ N diskrete Werte aus der Brillouinzone annehmen kann, N ist die Zahl der Elementarzellen im Kristall. Als Basisvektor aus einem orthonormierten Vektorraum ist $\underline{e}(\underline{j}\underline{q})$ ein Vektor der Länge "1", die tatsächliche Auslenkung $u(\kappa, l, t)$ des Atoms (κ) aus der Zelle (l) zur Zeit (t) ist

$$u(\kappa, l, t) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} \sum_{j, \underline{q}} |A_{j\underline{q}}| \underline{e}(\kappa | j \underline{q}) e^{i(\underline{q} \cdot \underline{r}(\kappa l) - \omega_j(\underline{q}) \cdot t)}$$

Die Amplitude des zur Mode $j\underline{q}$ gehörenden Anteils des Schwingungsspektrums ist

$$|A_{j\underline{q}}| = \sqrt{\frac{E_j(\underline{q})}{N \omega_j^2(\underline{q})}}$$

Die Energie $E_j(\underline{q})$ ist durch die thermodynamische Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmt:

$$E_{j\underline{q}} = \hbar \omega_j(\underline{q}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(\underline{q}) / k_B T} - 1} \right)$$

In der Hochtemperaturnäherung für $\hbar \omega_j(\underline{q}) \ll k_B T$ gilt

$$E_j(\underline{q}) = k_B T$$

Bei 300 K ist die Hochtemperaturnäherung für Phononen bis zu einer Energie von etwa 4 THz (132 cm^{-1}) gültig, für 4 THz ist $\frac{\hbar \omega_j(\underline{q})}{k_B T} \approx 3\%$. Nach den Rechnungen von Chodos (22) für das Phononenspektrum von $\text{Cs}_2\text{U Br}_6$, deren Gültigkeit auch für die Größenordnung des Spektrums von K_2SnCl_6 angenommen wird, liegen die Energien aller Phononen unter 200 cm^{-1} , so daß, insbesondere für die niederenergetischen optischen Zweige mit der Energie von etwa 1 THz, die Hochtemperaturnäherung gerechtfertigt ist.

Die Aufgabe bei der Interpretation eines thermisch diffusen Beugungsbilds besteht darin, bei gegebenem Wellenvektor $\underline{q} = \underline{Q} - \underline{H}$ (vgl. Abb. 14) einen oder mehrere Polarisationsvektoren $\underline{e}(\underline{jq})$ mit den dazugehörigen Frequenzen $\omega_j(\underline{q})$ so zu bestimmen, daß das Beugungsbild durch den oben genannten Ausdruck für $I_1(\underline{Q})$ beschrieben wird.

Der Einfluß der Dispersion $\omega_j(\underline{q})$ ist von dem des Polarisationsvektors gut zu unterscheiden: Aufgrund der Translationssymmetrie der Brillouinzonen im reziproken Raum liefern in allen Brillouinzonen gleiche Moden ($\underline{jq}$) die gleichen Frequenzen $\omega_j(\underline{q})$ und gleiche Polarisationsvektoren $\underline{e}(\underline{\kappa}/\underline{jq})$. Damit ist die von $\omega_j(\underline{q})$ erzeugte Intensitätsmodulation in allen Brillouinzonen für gleiche $\underline{q} = \underline{Q} - \underline{H}$ die gleiche, dagegen variiert der vom Polarisationsvektor $\underline{e}(\underline{\kappa}/\underline{jq})$ bestimmte Teil des inelastischen Strukturfaktors,

$$\sum_{\underline{\kappa}} f_{\underline{\kappa}} \underline{Q} \underline{e}(\underline{\kappa}/\underline{jq}) e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_{\underline{\kappa}}}$$

mit der Variation von $\underline{Q}$ von einer Brillouinzone zur andern. Die Dispersionsrelation $\omega_j(\underline{q})$ sorgt also in allen Brillouinzonen für die gleiche lokale Intensitätsmodulation, während das gesamte, über mehrere Brillouinzonen erhaltene Bild, den Einfluß des Polarisationsvektors wiedergibt. Auslöschungsregeln beispielsweise, oder die Eigenschaft, daß einige Streaks schwächer, andere intensitätsstärker sind, lassen sich daher nur über die Polarisationsvektoren erklären.

III 3. Bestimmung der Polarisationsvektoren

Bei bekannten Kraftkonstanten erhält man die Eigenwerte $j(q)$ und die Eigenvektoren $\underline{e}(j_q)$ als Lösung des Gleichungssystems

$$\omega^2 j(q) \underline{e}(j_q) = D(q) \underline{e}(j_q)$$

Dieses Problem ist gelöst, wenn eine unitäre Matrix $V(q)$ gefunden ist, welche die Matrix $D(q)$ auf Diagonalgestalt bringt

$$V(q)^t D(q) V(q) = \begin{pmatrix} \omega_1^2(q) & & & \\ & \omega_2^2(q) & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_n^2(q) \end{pmatrix}$$

In den Spalten von $V(q)$ stehen dann die zu den $\omega_j(q)$ gehörenden Lösungsvektoren $\underline{e}(j_q)$.

Diese Diagonalisierung läßt sich in zwei Stufen ausführen:

- (1) Mittels einer ersten unitären Transformation wird die dynamische Matrix auf Blockdiagonalform gebracht. Bei diesem Schritt ist das Entscheidende, daß die Transformationsmatrix $U(q)$ allein aus gruppentheoretischen Überlegung bestimmt werden kann, d.h. ein mechanisches Modell der Kraftkonstanten ist zu dieser Transformation nicht nötig.

$$U(q)^t D(q) U(q) = \begin{pmatrix} \begin{matrix} C_{11}^1 & C_{12}^1 \\ C_{21}^1 & C_{22}^1 \end{matrix} & & & \\ & \begin{matrix} C_{11}^2 & C_{12}^2 \\ C_{21}^2 & C_{22}^2 \end{matrix} & & \\ & & C^3 & \\ & & & \begin{matrix} C_{11}^m & C_{12}^m \\ C_{21}^m & C_{22}^m \end{matrix} \end{pmatrix}$$

Die Dimension der Blöcke entspricht dem Entartungsgrad der zu ihnen gehörenden Eigenwerte. Die Spalten der Transformationsmatrix $U(\underline{q})$ sind die Basisvektoren des Vektorraums der Lösungen der dynamischen Matrix $D(\underline{q})$.

Eine sehr gute Einführung in die Darstellungstheorie für Punktgruppen gibt Mc. Weeny (23). Maradudin und Vosko (24) zeigen die Anwendung der Darstellungstheorie für Raumgruppen zur Klassifikation der Eigenschwingungen von Kristallen.

Hier soll nur versucht werden, den Zusammenhang der irreduziblen Darstellungen einer Raumgruppe mit den Basisvektoren des Lösungsraums der dynamischen Matrix kurz zu erläutern.

Unter Anwendung aller Symmetrietransformationen der Raumgruppe, die den Wellenvektor $\underline{q}$ invariant lassen oder in einen äquivalenten überführen, zeigen die Polarisationsvektoren $\underline{e}(\underline{j}, \underline{q})$ die Eigenschaft, daß sie in Sätze zerfallen, die in sich selbst transformiert werden. Das ist verständlich, weil zu jedem Polarisationsvektor auch die durch die Symmetrieeoperationen der Raumgruppe aus ihm erzeugbaren n linear unabhängigen symmetrisch äquivalenten Polarisationsvektoren als die $n \times m$ linear unabhängigen Lösungen zu einem m - fach entarteten Eigenwert auftreten. Solche n Vektoren bilden in dem oben genannten Sinn einen Satz. Vorausgesetzt, es gibt keine zufällige Entartung, so bildet jeder Eigenvektorsatz mit n Vektoren der zu einem m - fach entarteten Eigenwert der Matrix $D(\underline{q})$ gehört, die Basis einer irreduziblen Darstellung der Gruppe der Symmetrietransformationen die $D(\underline{q})$ invariant lassen (23).

Die Darstellungsmatrizen $(c_{ik}(\underline{g}))$ sind die Transformationsmatrizen der Eigenvektoren $\underline{e}(\underline{k}, \underline{q})$ bei Anwendung einer Symmetrieeoperation $(\underline{g})$ der Gruppe

$$\underline{e}(\underline{j}, \underline{q}) = \sum_{\underline{k}} c_{ik}(\underline{g}) \underline{e}_{\underline{k}}(\underline{j}, \underline{q})$$

Die Gesamtheit der Eigenvektoren zerfällt also in Sätze, die sich nach irreduziblen Darstellungen transformieren. Nun bietet die Technik der Projektionsoperatoren die Möglichkeit, aus einem beliebigen Auslenkungsvektor die zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung gehörenden Basisvektoren zu bestimmen. Sind also die zu einer Raumgruppe - die $D(\underline{q})$ invariant läßt - gehörenden irreduziblen Darstellungen bekannt, so können die den Lösungs-

raum aufspannenden Basisvektoren $u(iq)$ bestimmt werden. Die Vektoren $u(iq)$ sind die Spalten der Matrix $U(q)$ mit der die dynamische Matrix $D(q)$ auf Blockdiagonalgestalt transformiert werden kann. Die irreduziblen Darstellungen werden aus reduzierbaren, vom Wellenvektor q abhängigen Darstellungen gewonnen, deren Basen die Auslenkungsvektoren der Atome der einzelnen Gitterkomplexe sind. (vgl. Anhang E)

- (2) In einem zweiten Schritt wird die auf Blockdiagonalgestalt transformierte dynamische Matrix vollständig mit einer unitären Matrix $T(q)$ diagonalisiert. Diese Diagonalisierung setzt die Kenntnis der Matrixelemente der Matrix $U^+(q) \cdot D(q) \cdot U(q)$ voraus, erst zu dieser Transformation wird ein mechanisches Modell mit Kraftkonstanten benötigt. Die Eigenwerte $\omega_j(q)$ stehen in der Matrix

$$T^t (U^t D U) T = \begin{pmatrix} \omega_1^2(q) & & 0 \\ & \omega_2^2(q) & \\ & & \ddots \\ 0 & & & \omega_n^2(q) \end{pmatrix}$$

Die Lösungsvektoren der Matrix $D(q)$ sind Linearkombinationen der Basisvektoren $u_i(q)$

$$e(jq) = \sum_i t_{ij} u_i(q)$$

t_{ij} $i=1..n, j=1..n$ sind die Matrixelemente der Matrix $T(q)$.

Vollständige Lösungen der dynamischen Matrix werden von L. Chodos (22) und G.P.O'Leary und R.G.Wheeler (5) für $Cs_2U Br_6$ beziehungsweise K_2ReBr_6 angegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Basisvektoren des Lösungsraums nach der Darstellungstheorie für die durch den Verlauf der Streaks gegebenen Punkte $\bar{\Gamma}$, X und den Weg $\bar{\Gamma} \rightarrow X$ bestimmt (Fig. 13). Die Symmetrie am $\bar{\Gamma}$ Punkt entspricht der Punktgruppe O_h , am X - Punkt D_{4h} , und auf dem Weg $\bar{\Gamma} \rightarrow X$ C_4 . Die Gruppe der Symmetrioperationen die den Wellenvektor $\underline{q}$ invariant lassen oder in einen äquivalenten überführen ist am $\bar{\Gamma}$ Punkt O_h , am X - Punkt D_{4h} und am Δ - Punkt auf dem Weg von $\bar{\Gamma}$ nach X C_{4v} .

Die Auslenkungsvektoren für die einzelnen Gitterkomplexe für die Moden am $\bar{\Gamma}$ Punkt zeigt Fig. 16. Das entsprechende Bild für die Moden am X - Punkt zeigt Fig. 17. Der Wellenvektor $\underline{q}$ zeigt in Richtung $\underline{b}^*$ (Fig. 15) .

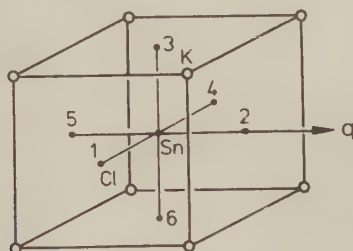
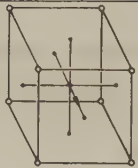
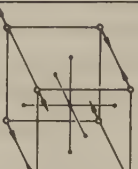
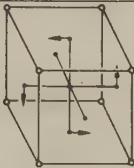


Fig. 15 Lage des Wellenvektors $\underline{q}$ und der Atome in der primitiven Zelle

Irreduzible Darstellungen des K_2SnCl_6 -Komplexes am Γ -Punkt

Atom	Mode A_{1g}	E_g	T_{1g}	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
Sn						
K						
Cl						

Je zwei weitere Lösungen ergeben sich bei dreizähliger Drehung der Bildchen um die $[111]$ -Achse

Irreduzible Darstellungen des K_2SnCl_6 -Komplexes am X-Punkt

k-Vektor Richtung y-Achse

Atom	Mode	A_{1g}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}
Sn						
K						
Cl						

Atom	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u
Sn				
K				
Cl				

Je eine weitere Lösung ergibt sich bei 4-zähliger Drehung der Bildchen um die y-Achse

Fig. 17

Die Moden auf dem Weg $\Gamma \rightarrow X$ sind über die Kompatibilitätsrelationen (Tab. 1, 2) mit den Moden am Γ und am X Punkt verknüpft. Die Tabellen der kompatiblen Moden sind dem Buch von Slater (25) entnommen. Ein Schema der Verknüpfung der im K_2SnCl_6 auftretenden Moden zeigt die Fig. 18.

O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
C_{4v}	A_1	B_1	A_1B_1	A_2E	B_2E	A_2	B_2	A_2B_2	A_1E	B_1E

D_{4h}	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	B_{1u}	B_{2u}	A_{2u}	E_u
C_{4v}	A_1	B_1	B_2	A_2	E	A_2	B_2	B_1	A_1	E

Tabellen 1 und 2 Kompatibilitätsbeziehungen der Moden der Raumgruppe O_h für die Punkte Γ , X und Δ .

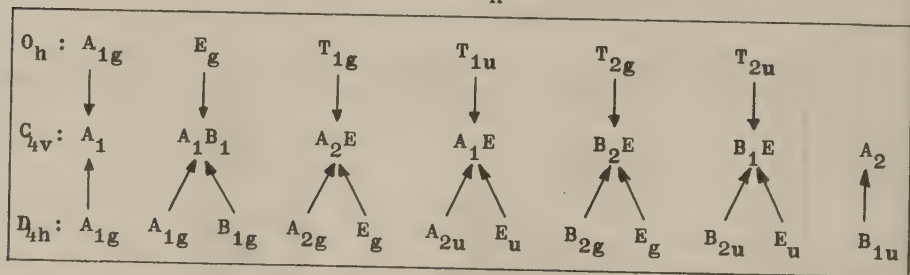


Fig. 18 Schema der kompatiblen Moden im K_2SnCl_6 für die Punkte Γ , Δ und X.

Die durch die Symmetrie geforderte Entartung der Moden in hochsymmetrischen Punktgruppen des Wellenvektors wird beim Übergang zu niederen Symmetrien aufgehoben. Die 3-dimensionale Darstellung T_{1g} am Γ Punkt, deren drei Polarisationsvektoren die drei symmetrisch äquivalenten Rotationen der starren Cl-Oktaeder um die $\underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{c}$ Achse beschreiben, wird am X - Punkt durch eine Überlagerung der Moden A_{2g} und E_g beschrieben. Die Mode A_{2g} am X - Punkt repräsentiert die Rotation des starren Oktaeders um die $\underline{b}$ Achse (der Wellenvektor weise in Richtung $\underline{b}^*$), die entsprechenden Rotationen um die $\underline{a}$ und $\underline{c}$ Achse werden am X - Punkt aber durch die Moden E_g beschrieben, die keine starre Kopplung zwischen der Bewegung des Atompaars 2-5 zu der des Paares 3-6 erfordert.

I 4. Berechnung des inelastischen Strukturfaktors

Die Anisotropie der Cl-Schwingungen, die sich aus der Verfeinerung der Struktur in der Hochtemperaturphase ergab, zeigt für die Schwingungsamplituden in Richtung der Bindung Sn - Cl zu denen senkrecht zur Bindung ein Verhältnis von 1:2. Daher wird angenommen, daß die das Streaksystem erzeugende Mode Auslenkungen der Cl Ionen senkrecht zur Bindung Sn - Cl erzeugt. Zur Entscheidung, welche Mode zur Erklärung des Streaksystems in Frage kommt, wurde der inelastische Strukturfaktor für die Cl - Moden, die Auslenkungen senkrecht zu der Bindung Sn-Cl zeigen, berechnet.

Nach Gleichung (III 1) von S. 29 gilt für die von einer Mode (jg) gestreute Intensität

$$I(Q) \sim \left| \sum_{k \in \tau} \frac{1}{\sqrt{m_k}} f_k(Q) e^{-W_k(Q)} Q e^{iQ \cdot r(k)} e^{iQ \cdot \tau(k)} \right|^2$$

Für die Moden des Cl - Komplexes gilt

$$I(Q) \sim \left| \sum_{k=1}^6 Q e^{iQ \cdot \tau(k)} \right|^2$$

Es sei $\underline{Q} = \underline{H} + \underline{q}$, wobei $\underline{H}$ ein ganzzahliger reziproker Gittervektor eines Braggpunktes ist, und

$$\underline{q} = \begin{pmatrix} 0 \\ q \\ 0 \end{pmatrix}$$

Mit den der Mode A_2 vom Δ Punkt entsprechenden Polarisationsvektoren (Fig. 19)

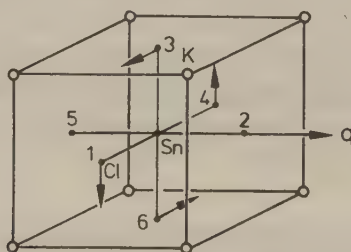


Fig. 19 Polarisationsvektoren des Cl_6 Komplexes für die Mode A_2 am Δ Punkt.

gilt für die thermisch diffuse Intensität entlang des Wegs $\bar{\Gamma} \rightarrow X$ mit der bezüglich den Polarisationsvektoren konstanten Größe C

$$I_{(q)}^{A_2} = C \cdot \left| \begin{pmatrix} h \\ k+q \\ \ell \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{2\pi i u h} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ i \end{pmatrix} e^{-2\pi i u h} + \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{2\pi i u \ell} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-2\pi i u \ell} \right] \right|^2$$

$$= C \cdot \left| i(\ell \sin 2\pi u h - h \sin 2\pi u \ell) \right|^2$$

Hier ist u der Chlor Parameter, dessen Wert aus der Verfeinerung als 0.241 bekannt ist. Die Formel für die diffuse Intensität wird leicht überschaubar, wenn man den Cl - Parameter um 0.25 entwickelt, der dadurch entstehende Fehler liegt bis zu $|\underline{h}| = 10$ unter 10%: $u = 0.25 + \Delta$

III 3

$$I_{(q)}^{A_2} = C \cdot \left| 2\pi \Delta h \ell \left(\cos \frac{\pi}{2} h - \cos \frac{\pi}{2} \ell \right) + \ell \sin \frac{\pi}{2} h - h \sin \frac{\pi}{2} \ell \right|^2$$

Die Intensität der die Reflexe (hkl) in Richtung $\underline{b}$ verbindenden Streaks ist für diese Mode vom Betrag des Wellenvektors $\underline{q}$ unabhängig. Die Argumente $\frac{\pi}{2}h$ und $\frac{\pi}{2}l$ der trigonometrischen Funktionen in Gleichung (III 3) zeigen, daß der Intensitätsverlauf auf den Streaks durch die Punkte $(h, k+q, l)$ bezüglich h und l nach 6 Reflextypen eingeteilt werden kann.

In der Tabelle 3 sind zu den zu unterschiedlichen Streaks führenden h und l Kombinationen die wesentlichen Merkmale des Intensitätsverlaufs für die Moden A_2 , A_1 , B_2 und B_1 auf dem Weg $\sqrt{\rightarrow X}$ aufgetragen.

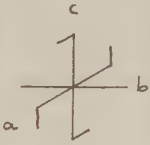
Mode (Δ)					
h	l	A_2	A_1	B_2	B_1
$h=1$	$l=h$	0			0
$4n$	$4n$				
		0	$(k+q)^2$	$(\Delta l h)^2$	0
$4n+2$	$4n+2$				
$4n$	$4n+2$	$(\Delta l h)^2$	0	0	$(k+q)^2$
$4n+1$	$4n+1$				
		$(1-h)^2$	$(h+1)^2$	$(1+h)^2$	$(k+q)(1-h)^2$
$4n+1$	$4n-1$				
$4n+1$	$4n-1$	$(1+h)^2$	$(h-1)^2$	$(1-h)^2$	$(k+q)(1+h)^2$

Tabelle 3 Indexabhängige Modulationsfaktoren der Intensität auf den Streaks in Richtung $\underline{b}^*$.

Zur exakten Bestimmung der durch die Bewegung der Cl - Ionen gestreuten diffusen Intensität wurde ein Rechenprogramm erstellt, das die Bestimmung der TDS für beliebige Moden und Wellenvektoren erlaubt. Die in der Tabelle (3) gezeigten Ergebnisse für die TDS aus der um die Cl Position $u = 0.25$ entwickelten Funktion III 3 wurden nachgerechnet, darüberhinaus wurde die Intensität für den Fall eines zur Rotationsachse der Oktaeder senkrechten Wellenvektors berechnet. Das Ergebnis der Rechnung für eine Libration der Oktaeder um die $\underline{b}$ Achse und Richtung des Wellenvektors $\underline{a}$ zeigt am Beispiel des Streaks durch die Reflexe (h 3 5) die Abb. 20.

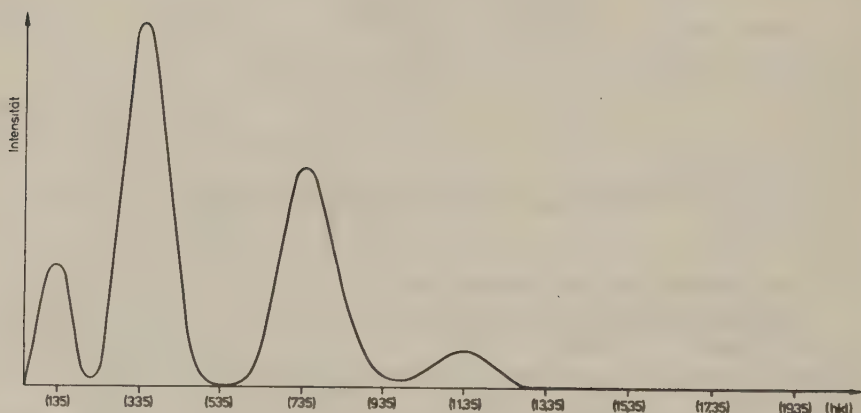


Fig. 20 Intensität aus Libration der Cl-Oktaeder um die $\underline{b}$ Achse für den Streak (h 3 5) in Richtung $\underline{a}^*$.

Dieser Bewegungstyp ergibt eine sehr starke Modulation auf dem Streak in Richtung des Wellenvektors. Die gleichmäßige, nur durch den Temperatur- und Formfaktor modulierte Intensität, wie sie in den Aufnahmen (9, 10) beobachtet wurde, lässt sich durch diese Mode nicht beschreiben.

Die beobachtete Verteilung der Intensität mit den Eigenschaften:

- a) keine Streaks in Richtung k durch Reflexe des Typs $(h \ k \ h)$
- b) maximale Intensität zeigen Streaks in Richtung k durch die Reflexe $(3 \ k \ 1)$ und $(3 \ k \ 5)$, also Streaks des Typs $(4n-1, \ k, \ 4n+1)$
- c) schwache Intensität auf Streaks in Richtung k durch geradzahlige Reflexe nur durch Reflexe des Typs $(4n+2, \ k, \ 4n)$ (z.B. Streak durch $(8 \ k \ 6)$)
- d) keine globale Modulation auf den Streaks außer Dämpfung zu hohen $|H|$ durch Temperatur- und Formfaktor

läßt sich durch das Modell der Mode A_2 am Δ Punkt beschreiben. Bei dieser Mode schwingen in einer Ebene liegende, in sich starre Oktaeder phasengleich um Achsen senkrecht zu der Ebene, Die Schärfe der Streaks senkrecht zu der Ebene zeigt, daß die phasengleiche Kopplung der Oktaeder über weite Bereiche in der Ebene (≥ 100 Zellen) erfüllt ist. Die nur schwache Modulation innerhalb einer Brillouinzone in Richtung der Streaks weist darauf hin, daß die Frequenzen $\omega_j(q)$ nur schwach von q abhängen, was auf einen flachen Verlauf der Dispersionskurve der Mode A_2 auf dem Weg von $\sqrt{}$ nach X schließen läßt.

Aus der Komponente des Temperaturfaktors des Chlors senkrecht zur Bindung Sn-Cl kann der mittlere Auslenkungswinkel φ der Oktaeder abgeschätzt werden. Der Temperaturfaktor ist nach seiner Definition der Mittelwert der Auslenkungsquadrate

$$\begin{aligned} u_{22} &= 0.08 \text{ \AA}^2 \\ u_{\perp} &= \sqrt{2 u_{22}} = 0.4 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Dieser Betrag u ist die Summe aus dem Translationsanteil t von der akustischen Translation des ganzen Moleküls und der Auslenkung durch die Libration. Der Translationsanteil t ist der zur Bindung Sn - Cl parallelen Komponente u_{11} des Temperaturfaktors zu entnehmen:

$$t = \sqrt{2 u_{11}} = 0.2 \text{ \AA}$$

Der Auslenkungswinkel φ ist dann $\arctan \frac{u_1 - t}{u} \approx 5^\circ$.

Die "Phasentreue" innerhalb einer Ebene, die für das Streaksystem Voraussetzung ist, lässt sich bei Betrachtung eines Modells einer Ebene gut verstehen (Fig. 21)

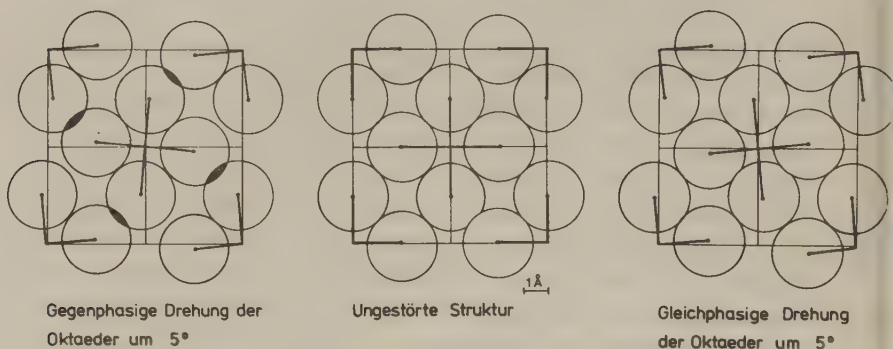


Fig. 21 Modell mit Paulingschen Ionenradien einer gleichphasigen und einer gegenphasigen Libration benachbarter Cl-Oktaeder einer Ebene. Die im Modell gezeigte Auslenkung von 5° entspricht der mittleren Amplitude der Libration.

Eine kollektive gleichphasige Auslenkung aller Oktaeder einer Ebene gemäß der Mode A_2 führt zu einer Verzahnung der Oktaeder. Bei einer gegenphasigen Drehung, entsprechend der Mode $E_g(X)$, behindern sich benachbarte Oktaeder, was zur Zerstörung der Phase führt.

III 5. Dispersionskurve der Mode A_2 in der Umgebung des X - Punkts

Die Kenntnis der dem Streaksystem zugrunde liegenden Polarisationsvektoren erlaubt die Bestimmung der Dispersionskurve $\omega_j(q)$ aus dem Intensitätsverlauf auf dem Streak innerhalb einer Brillouinzone. Dazu wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer die Streaks einiger Brillouinzone vermessend (Fig. 22, 23).

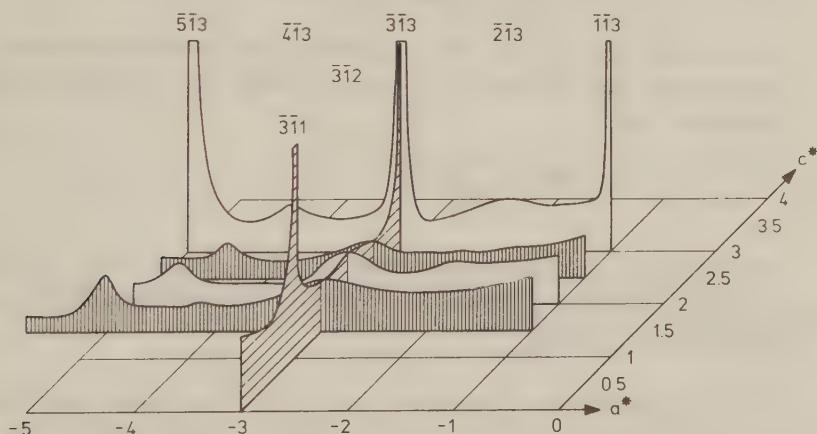


Fig. 22 Intensitätsprofile in der 1.Schicht der (hk1) Ebene

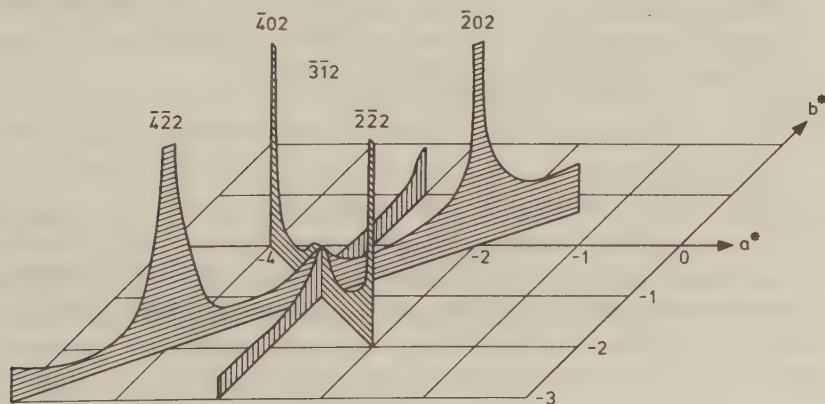


Fig. 23 Intensitätsprofile in der 2.Schicht der (hk2) Ebene

Die in Bild 22 links außen sichtbaren Maxima sind auf K Cl Pulverringe zurückzuführen. Zur Bestimmung der Dispersionskurve wurde der Streak von $(\bar{3}\bar{1}3)$ über $(\bar{2}\bar{1}3)$ nach $(\bar{1}\bar{1}3)$ ausgewertet.

Die von einer Mode $(j\bar{q})$ am Punkt $\underline{Q}$ inelastisch gestreute Intensität errechnet sich in der Hochtemperaturnäherung (vgl. Gleichung III 2 von S. 29) zu

$$\text{III 4} \quad I_{j\bar{q}}(\underline{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{v_a} \cdot N \cdot \frac{k_B T}{\omega_j(\underline{q})} \cdot \left| \sum_{\kappa=1}^n \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} f_\kappa(\underline{Q}) e^{-W_\kappa(\underline{Q})} \frac{\underline{Q} \cdot \underline{e}(\kappa j \bar{q})}{\omega_j(\underline{q})} e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_\kappa} \right|^2$$

Die Intensität $I_{j\bar{q}}(\underline{Q})$ ist die durch die Primärintensität J_0 dividierte Quantenzahl, die von der Mode $(j\bar{q})$ in Richtung $\underline{Q}$ gestreut wird:

$$I_{j\bar{q}}(\underline{Q}) = \frac{J_{j\bar{q}}(\underline{Q})}{J_0}$$

Bei Kenntnis der Polarisationsvektoren $\underline{e}(\omega/j\bar{q})$ für alle Atome κ ist der in Gleichung (III 4) zwischen den Betragsstrichen stehende Ausdruck bekannt.

Zur Bestimmung der Dispersion $\omega_j(\underline{q})$ aus der gemessenen Quantenzahl $J_{j\bar{q}}(\underline{Q})$ muß noch der Faktor $J_0 N/v_a$ bekannt sein. Nun ist es aber unmöglich, nur eine einzelne Mode $(j\bar{q})$ zu beobachten: Aufgrund der endlichen Zählerapertur, der vom Zähler erfasste Raumwinkel sei Ω , und der Unschärfe $\Delta\lambda$ der Ewaldkugel wird stets Information aus einem endlichen Volumen der Brillouinzone eingefangen. Dieses Auflösungsvolumen ist

$$V_\Omega = R_E^2 \cdot \Omega \cdot \Delta\lambda$$

wobei R_E den Radius der Ewaldkugel angibt (Fig. 24).

Bei einem im Vergleich zur gesamten Brillouinzone kleinen Auflösungsvolumen kann die Dispersion $\omega_j(\underline{q})$ für die im Auflösungsvolumen liegenden Wellenvektoren $\underline{q}$ als konstant angenommen werden, also gleich $\omega_j(\hat{\underline{q}})$ für einen beliebigen Wert $\hat{\underline{q}}$ aus V_Ω .

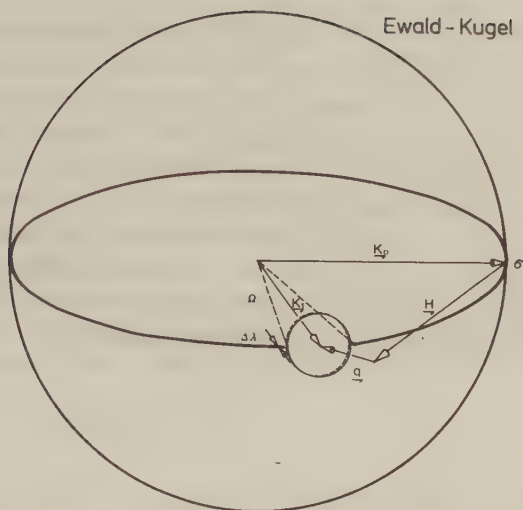


Fig. 24 Auflösungsvolumen V_Q des Diffraktometers bei einer Zählerapertur Ω . H gibt den nächsten Bragg-Punkt an, Q ist der Wellenvektor einer Mode aus V_Q .

Die Zahl N der Wellenvektoren Q in der Brillouinzone mit dem Volumen V^* ist durch die Gesamtzahl der Zellen im Kristall (N) gegeben. Die Zahl N_Q der im Volumen V_Q liegenden Q -Vektoren ist dann

$$N_Q = \frac{N}{V^*} \cdot V_Q$$

Die aus dem Auflösungsvolumen empfangene Intensität ist also wie die Braggintensität durch den Skalierungsfaktor $2\pi^3 N / v_a$ bestimmt:

$$\text{III 5} \quad I_{\Omega}^{j\hat{q}}(Q) = N_Q \cdot I_{j\hat{q}}(Q) \sim \frac{V_Q}{V^*} \cdot N \cdot I_{j\hat{q}}(Q) \sim \frac{2\pi^3 N}{v_a} \frac{V_Q}{V^*}$$

$$\text{Bragg Intensität: } I_B = \frac{2\pi^3}{v_a} N |F|^2$$

Die diffuse Intensität kann also über die Bragg Reflexe skaliert werden, allerdings unter der Voraussetzung, daß der Beitrag der TDS zum Braggreflex gegenüber der Gesamtintensität zu vernachlässigen ist.

Die Bestimmung der Skalierung erfolgte nach Wilson (23) indem $\ln (I_{\text{obs}}/F_c^2)$ gegen $\sin^2\theta/\lambda^2$ aufgetragen wurde. Da die Auswertung der diffusen Streaks über auf dem Streak gemessene Punktintensitäten erfolgte - wobei nur über das Auflösungsvolumen integriert wird - wurden zur Skalierung die über das gleiche Volumen integrierten Punktintensitäten im Peakmaximum der Braggreflexe für I_{obs} gesetzt. Die Braggreflexe wurden bei der Messung des Streaksystems mitgemessen. Den "Wilson Plot" zeigt die Fig. 25. Der daraus ermittelte mittlere Temperaturfaktor von $u_m = 0.064$ entspricht den in der Verfeinerung der Einkristalldaten gefundenen Werten.

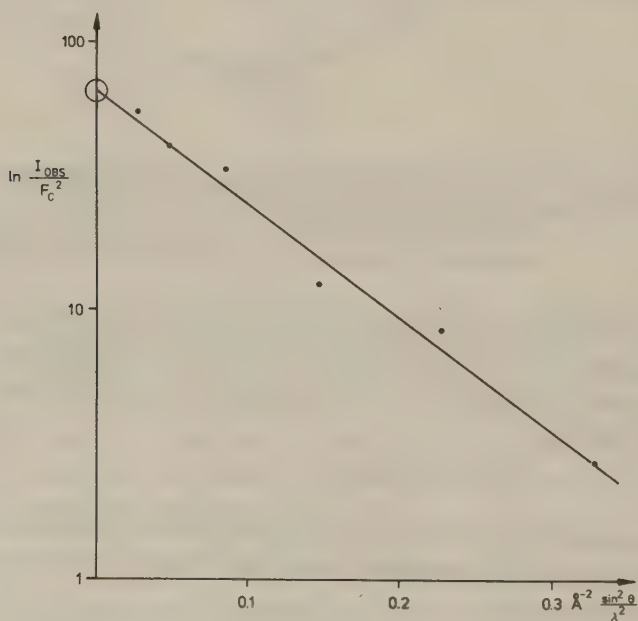


Fig. 25 Peakintensitäten der Braggreflexe in Abhängigkeit von $\sin^2\theta/\lambda^2$. Der Skalierungsfaktor ist 60, der mittlere Temperaturfaktor beträgt $u = 0.064 \text{ \AA}^2$

Zur Bestimmung des Auflösungsvolumens wurde die Ewaldkugel durch zwei Schalen für $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ der Molybdän Strahlung approximiert, von denen die der $K_{\alpha 2}$ entsprechende Schale halb so dick wie die der $K_{\alpha 1}$ entsprechenden gewählt wurde, um damit dem Intensitätsverhältnis von 2:1 zwischen der $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ Strahlung Rechnung zu tragen. Die Dicke der Schalen wurde aus der natürlichen Halbwertsbreite der Mo - Strahlung von $2.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ (26) ermittelt.

Die Zähleröffnung von 5 mm bei einem Abstand von 55 mm von der Probe führt auf eine Zählerapertur von 0.0093 Sterad. Das Auflösungsvolumen errechnet sich damit zu

$$V_{\Omega} = 1.4 \cdot 10^{-5} \cdot V^*$$

Nach Gleichung (III 4) kann bei Kenntnis des Skalierungsfaktors die Intensität $I_{jq}(Q)$ bestimmt werden. Da die Polarisationsvektoren bekannt sind, kann $I_{jq}(Q)$ nach $\omega_j(q)$ aufgelöst werden (Gleichung III 5).

Die für die Mode A_2 auf dem Weg vom $\sqrt{}$ zum X - Punkt erhaltene Dispersionskurve zeigt Fig. 26 . Eine bessere Annäherung an die $\sqrt{}$ Punkte ließen die akustischen Höfe der Grundreflexe nicht zu. Die Energie der A_{2g} Mode am X - Punkt liegt bei 20 cm^{-1} und steigt in Richtung der $\sqrt{}$ Punkte auf 28 cm^{-1} an. Die absolute Genauigkeit der Energiebestimmung liegt bei etwa 50% durch die Unsicherheit der Größe des Auflösungsvolumens. H. Boysen (27) bestimmte den exakten Wert der Energie am X - Punkt mit einem Dreiaxsen Neutronenspektrometer am I.L.L. zu 25 cm^{-1} . Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen des durch die Röntgenmessung ermittelten Wertes.

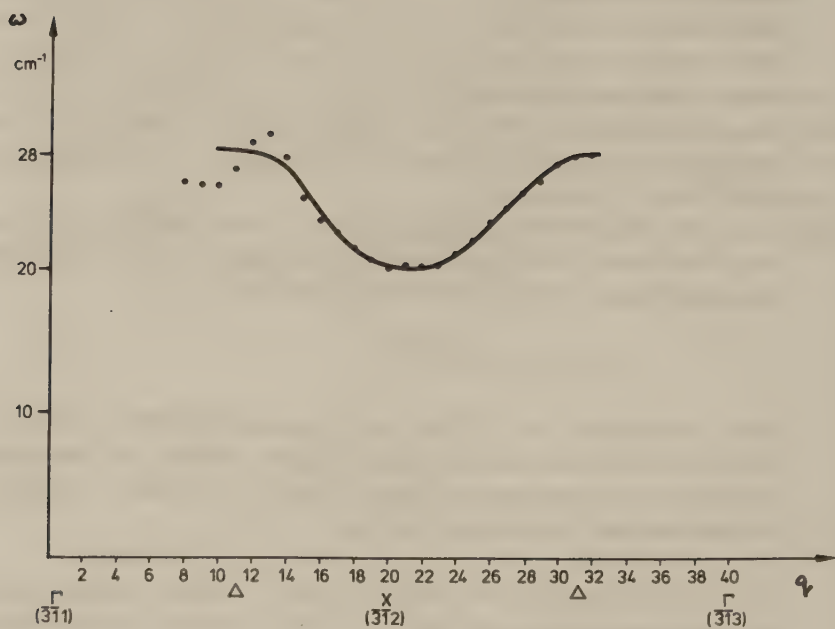


Fig. 26 Dispersionskurve der Mode A_2 auf dem Weg von Γ nach X in Umgebung des X - Punkts. Die Energie am X - Punkt ist 20 cm^{-1} .

III 6. Einfluss der thermisch diffusen Streuung auf die Bragg Intensitäten

III 6.1 Abschätzungen der TDS Korrektur

Ein beim Fit mit einer Gaußkurve häufig beobachteter Fehler lag darin, daß die Flanken des Reflexes zwar gut approximiert wurden, die Fit Kurve aber in der Mitte des Reflexes unter der Messkurve zurückblieb. In der Folge davon waren die aus dem Integral der Gaußkurve bestimmten Intensitäten oft bis zu 10 % kleiner als die aus der Integration der Messkurve erhaltenen.

Die Tatsache, daß die Abweichung von der Messkurve in der Mitte des Reflexes am größten ist, läßt sich durch das beim Fit verwendete Gewichtsschema erklären, das den Flanken ein höheres Gewicht ($\frac{1}{g}, g = \sqrt{F}$) als der Peakmitte einräumt. Offenbar bringt aber bei einigen Reflexen eine Gaußkurve keine optimale Anpassung. Die Ursache für die Abweichung des Reflexfusses von der Gaußkurve ist wahrscheinlich in der thermisch diffusen Streuung (TDS) zu suchen. Das ist qualitativ verständlich, da die TDS Korrektur in der Hochtemperaturnäherung (15) (28) für eine Mode (jg)

$$I(jg) \sim \frac{4\pi}{\omega_j^2(g)} Q^2 / G(jg)^2$$

mit $G(jg)$, dem Strukturfaktor der ein-Phononenstreuung, ist. In der akustischen Näherung gilt

$$\omega_j^2(g) = c_j / g^2 \quad I(jg) \sim \frac{1}{g^2}$$

damit bekommt die TDS Korrektur die Form einer Lorenz Kurve, da g den Abstand vom Braggpunkt angibt. Warren (29) weist darauf hin, daß diese Funktion bei $g \rightarrow 0$ tatsächlich keine Singularität zeigt, weil der kleinste Wellenvektor durch die Größe des Kristallits gegeben ist, da die Wellenlänge im Kristall nicht größer als der Kristall sein kann.

Warren zeigt auch, daß sich die durch die TDS verursachte Profiländerung nur in den auslaufenden Flanken auswirkt, während die Halbwertsbreiten der Reflexe nur sehr schwach modifiziert werden. Eine von ihm angegebene Abschätzung für die Zunahme der Halbwertsbreite ergibt, für das K_2SnCl_6 nachvollzogen, mit den Temperaturfaktoren $u^2 = 0.08$ für den Reflex (800) bei $Cu K_\alpha$ Strahlung einen Intensitäts-Zuwachs unter 0.17%, für niederer indizierte Reflexe noch weniger.

Der Beitrag der TDS zur Intensität der Braggreflexe wurde für Einkristalle nach der von Willis (15) angegebenen Näherung für α abgeschätzt, α gibt den Anteil der TDS an der am Braggpunkt gefundenen Intensität E_m an:

$$E_m = E_0 (1 + \alpha)$$

E_0 ist der Anteil der Braggstreuung.

Für α gilt in der Näherung eines sphärischen Scans für konstante richtungsunabhängige Schallgeschwindigkeiten:

$$\alpha = \frac{q_m \cdot Q^2 \cdot k_B \cdot T}{3 \pi^2 \rho \cdot v_s^3}$$

q_m ist der Radius des Scan Volumens, v_s ist die mittlere Schallgeschwindigkeit, die sich nach

$$\frac{1}{v_s^2} = \frac{\rho}{3} \left(\frac{1}{c_{11}} + \frac{2}{c_{44}} \right)$$

aus den Elastizitätskoeffizienten errechnen lässt.

Da für das K_2SnCl_6 keine Elastizitätskoeffizienten bekannt sind, wurden als Näherung die von Nouet und Zarembowitch (30) angegebenen Konstanten des zum K_2SnCl_6 isomorphen NH_4SnCl_6 verwendet:

$$c_{11} = 0.217 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{12} = 0.095 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{44} = 0.106 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$$

Die Dichte wird mit 2.4 g/cm^3 angegeben.

Für den Reflex (800) ergibt sich mit diesen Werten bei
 $Q(800) = 4\pi (\sin \Theta_{\infty}) / \lambda$ und $q_m \approx 0,1 \times 2\pi / a_0$ bei 300 K
 $\alpha = 1,7 \%$

Die von Chipman und Paskin (31) angegebene Näherung für die TDS - Korrektur der Intensität von Pulverreflexen ist

$$P_m = P_0 (1 + \sigma)$$

$$\sigma = \left(\frac{\tau}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot M \cdot \frac{a}{\lambda} \cdot \phi \cdot \cos \Theta_{\text{WKE}}$$

Hier ist M der Debeye Waller Faktor, ϕ gibt die Länge des Bogens in 2Θ an, innerhalb dessen sich der Reflex vom Untergrund unterscheidet. Wieder am Beispiel des Reflexes (800) folgt für

$$\sigma = 2,2 \text{ } \%$$

ein um 30% höherer Wert als für Einkristalle.

Bei allen hier gezeigten Abschätzungen wurden nur akustische Moden berücksichtigt, so daß, vor allem bei Pulvermessungen, wo das Auflösungsvolumen stets durch eine Kugelschale im reziproken Raum gegeben ist, durch niederfrequente optische Moden eine erhebliche Verstärkung der diffusen Intensität zu erwarten ist (vgl. Kap. 6.3).

III 6.2 Bestimmung der Isodiffusionsflächen aus den Elastizitätskoeffizienten von NH_4SnCl_6

Die zur TDS Korrektur in der gezeigten Abschätzung eingehende Voraussetzung einer isotropen konstanten Schallgeschwindigkeit konnte mit einem zur Errechnung der Isodiffusionsflächen erstellten Programm nachgeprüft werden. Dabei werden aus den Elastizitätskoeffizienten und der Dichte die Eigenwerte (= Schallgeschwindigkeiten) und Polarisationsvektoren für beliebige Reflexe und Wellenvektoren aus einer beliebigen Schnittebene durch den Reflex errechnet.

Es zeigte sich, daß die Näherung der isotropen Schallgeschwindigkeit (v_s) nur sehr grob gültig ist: Die Werte von v_s unterscheiden sich für die Richtungen (100) und (110) um 40%. Die in allen Brillouinzone gleiche Verteilung der drei Eigenwerte, den Schallgeschwindigkeiten der drei akustischen Moden, auf die Richtungen in der Brillouinzone im Schnitt mit der (001) Ebene zeigt die Fig. 27.

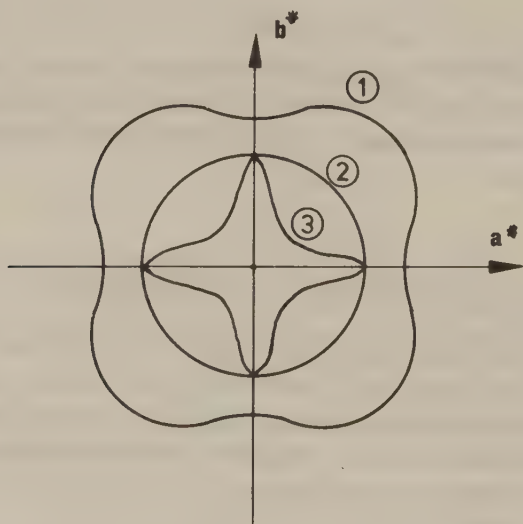


Fig. 27 Schallgeschwindigkeiten in der (hk0) Ebene in der ersten Brillouinzone. Der Abstand vom Ursprung bis zu den Kurven ist dem Betrag der Schallgeschwindigkeit in der jeweiligen Richtung proportional. Die Kurve 1 zeigt die Schallgeschwindigkeit des akustischen Zweigs für die longitudinal polarisierte Welle, die Kurven 2 und 3 die der Zweige der transversal polarisierten Wellen mit Polarisationsvektoren (001) und (hk0).

Mit diesen Werten wurde die Isodiffusionsfläche für die Reflexe (400) und (440) im Schnitt mit der (001) Ebene errechnet. (Fig. 28). Eine Precession Aufnahme (Fig. 29) der O. Schicht der (110) Zone zeigt tatsächlich diffuse Höfe der Reflexe (00h) und (hh0), die qualitativ den errechneten Figuren entsprechen. Die Auflösung ist

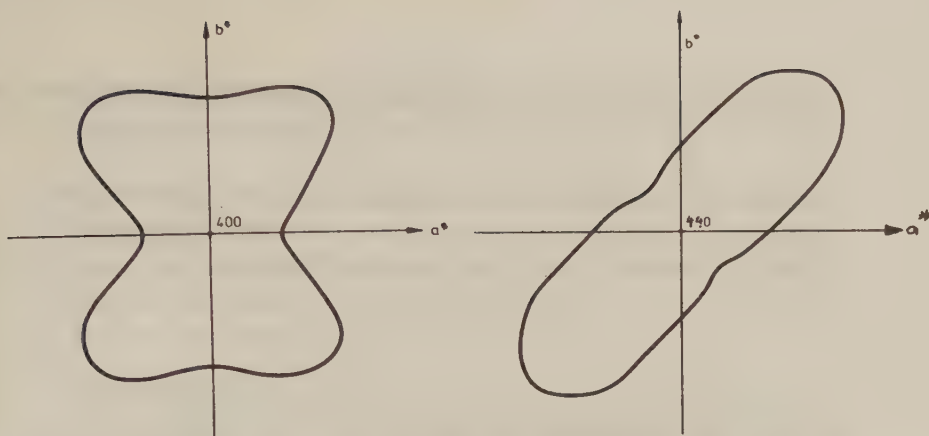


Fig. 28 Isodiffusionsflächen für die Umgebungen des (400) und (440) Reflexes in der (001) Ebene. Die Rechnung erfolgte mit den Elastizitätskoeffizienten von NH_4SnCl_6

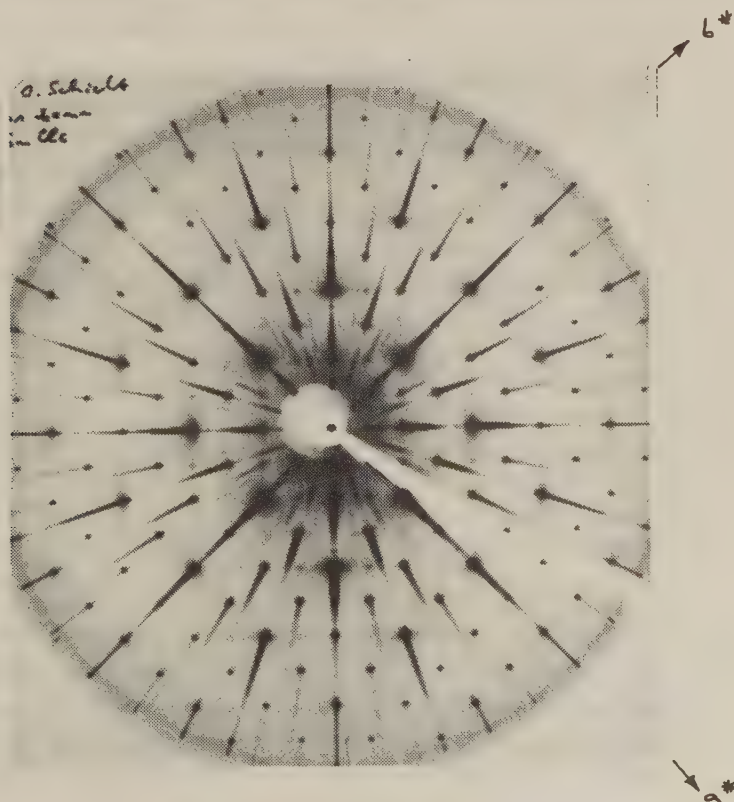


Fig. 29 Precession-Aufnahme der O. Schicht der (100) Zone. Die a^* - und b^* -Achsen sind gegen die Horizontale um 45° gekippt.

jedoch wegen der diffusen Schwänze durch die weisse Strahlung so schlecht, daß sich eine quantitative Auswertung verbietet.

Die dem Vergleich der Precession Aufnahme (Fig. 29) mit der errechneten Isodiffusionssphäre (Fig. 28) zu entnehmende Information besteht darin, daß auch für das K_2SnCl_6

$$c_{44} > 2 (c_{11} - c_{12})$$

gilt, andernfalls wären bei den Reflexen (h00) keine Ausbuchtungen in Richtung (110) zu beobachten (Wooster, 32). Eine weitere Bestätigung gibt die Form der diffusen Höfe der Reflexe (hh0), die ausgeprägte Maxima in Richtung ($\bar{h}\bar{h}0$) zeigen. Für den Fall $c_{44} < 2 (c_{11} - c_{12})$ wären die stärksten Ausbuchtungen in Richtung (h00) zu erwarten, wie man durch eine Modellrechnung zeigen kann.

III 6.3 Einfluß des Streaksystems auf die Intensität der Pulver-Reflexe

Der Einfluß des von der Mode A_2 erzeugten Streaksystems auf die Intensität der Einkristallreflexe ist nur bei genauer Kenntnis der scan Richtung abzuschätzen und bringt nur bei den vom Streaksystem betroffenen Reflexen einen Beitrag zur Intensität, also vor allem bei Reflexen des Typs $(4n+1, k, 4n-1)$.

Bei der Pulvermessung wird in jedem durch Θ bestimmten Punkt des Spektrums die Information aus einer Kugelschale im rez. Raum gemessen. Der Radius der Kugelschale ist durch den Betrag des rez. Gittervektors

$$|\mathbf{r}^*| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$$

gegeben. Die Dicke der Kugelschale ist durch die Unschärfe $\Delta 2\Theta$, also durch die Auflösungsfunktion des Geräts bestimmt. Mit zunehmendem Beugungswinkel nimmt der Einfluß des Streaksystems auf die Intensität beliebiger Reflexe mit dem Quadrat des reziproken Gittervektors zu, da die Zahl der die Kugelfläche schneidenden Streaks proportional zur Fläche ist. Bei bekannter Energie kann mit Hilfe einiger Näherungen der Einfluß des Streaksystems auf die Grundreflexe abgeschätzt werden. In dieser Näherung wird vor allem die Intensitätsmodulation auf den Streaks vernachlässigt, die Streaks erscheinen also als Stangen in R mit konstanter Intensität. Als weitere Näherung wird die Faltung der über eine Kugelfläche zu integrierenden Intensität mit der Apparatfunktion durch eine Integration über das Volumen zwischen zwei Kugelschalen ersetzt, wobei die Information über die Apparatfunktion im Abstand der Kugelschalen liegt.

Der durch das Streaksystem erzeugte Untergrund im Pulverdiagramm wurde berechnet (Fig. 30). Das Verhältnis der Intensitäten der Braggreflexe zu denen des Untergrunds schwankt zwischen 50% für schwache Reflexe wie z.B. der Reflex (600) und 10% für starke Reflexe wie der Reflex (400).

Der Gang der Berechnung des Untergrunds findet sich im Anhang (C). Eine genauere Bestimmung und der Vergleich mit den gemessenen Werten findet sich in der Arbeit von Boysen.

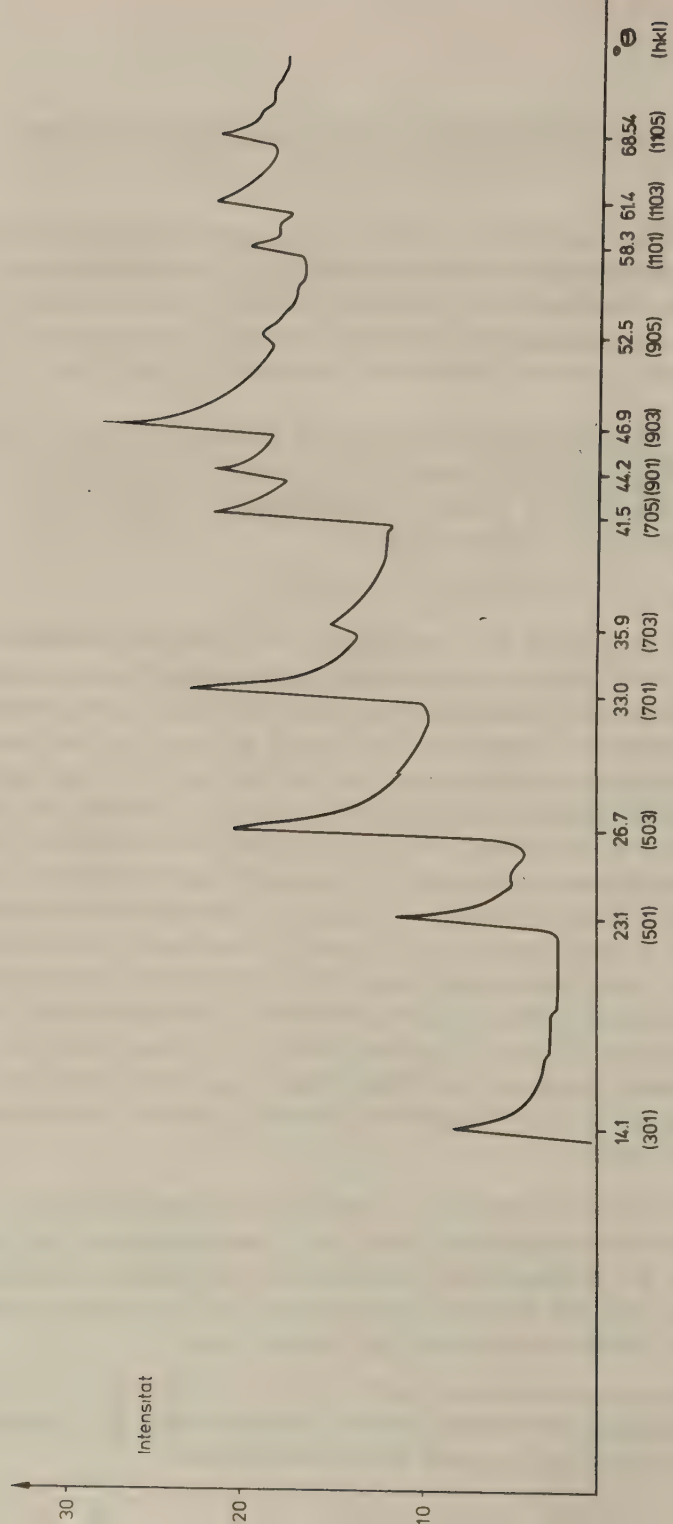


Fig. 30 Modellrechnung für den diffusen Untergrund einer Pulveraufnahme für die Mode A_2 am Δ Punkt

IV Pulvermesstechnik bei tiefen Temperaturen

1. Das Guinier Tieftemperaturdiffraktometer

Bei der Planung und Ausführung des Tieftemperaturdiffraktometers (41) (Fig. 31) standen folgende, in Stichworten genannten Punkte im Vordergrund:

Variabler Temperaturbereich von fl. Helium bis
Zimmertemperatur,
Hohe Temperaturkonstanz und Homogenität am Probenort,
Gute Justierbarkeit,
Alle in der Guiniertechnik vorgesehenen Aufnahme-
geometrien sollen realisierbar sein,
Wahlweise Film- oder Diffraktometerbetrieb,
Geringe Streustrahlung.

Zur Kühlung wurde ein Badkryostat gewählt. Bei schwacher thermischer Kopplung der Probe an das Kühlbad kann durch Heizen der Probe bei geringem Kühlmittelbedarf je nach Kühlmittel jede Temperatur zwischen fl. Helium- und ca. 350 K eingestellt und stabilisiert werden. Der Kühlmittelverbrauch richtet sich nach der Heizleistung und ist damit von der Art des Kühlmittels und der thermischen Kopplung von der Probe zum Bad abhängig, bei tiefen Temperaturen ist der Verbrauch am geringsten. Als Nachteil gegenüber einem Verdampferkryostaten bleibt nur die Baugröße zu nennen, diese ist aber bei der bezüglich der Beweglichkeit anspruchslosen Pulvertechnik unwesentlich.

Das Prinzip des Kryostaten zeigt die Abbildung 32. Einzelheiten der Konstruktion sowie die Berechnung zur Dimensionierung des N_2 -Strahlungsschilds sind im Anhang zu finden. Der innere Behälter (He-Behälter) ist von einem auf fl. N_2 -Temperatur befindlichen Aluminium Mantel umgeben, der nur in Höhe des Durchtritts der Primär- und gebeugten Strahlung durchbrochen und an diesen Stellen durch aluminisierte Mylar Folie ersetzt ist.

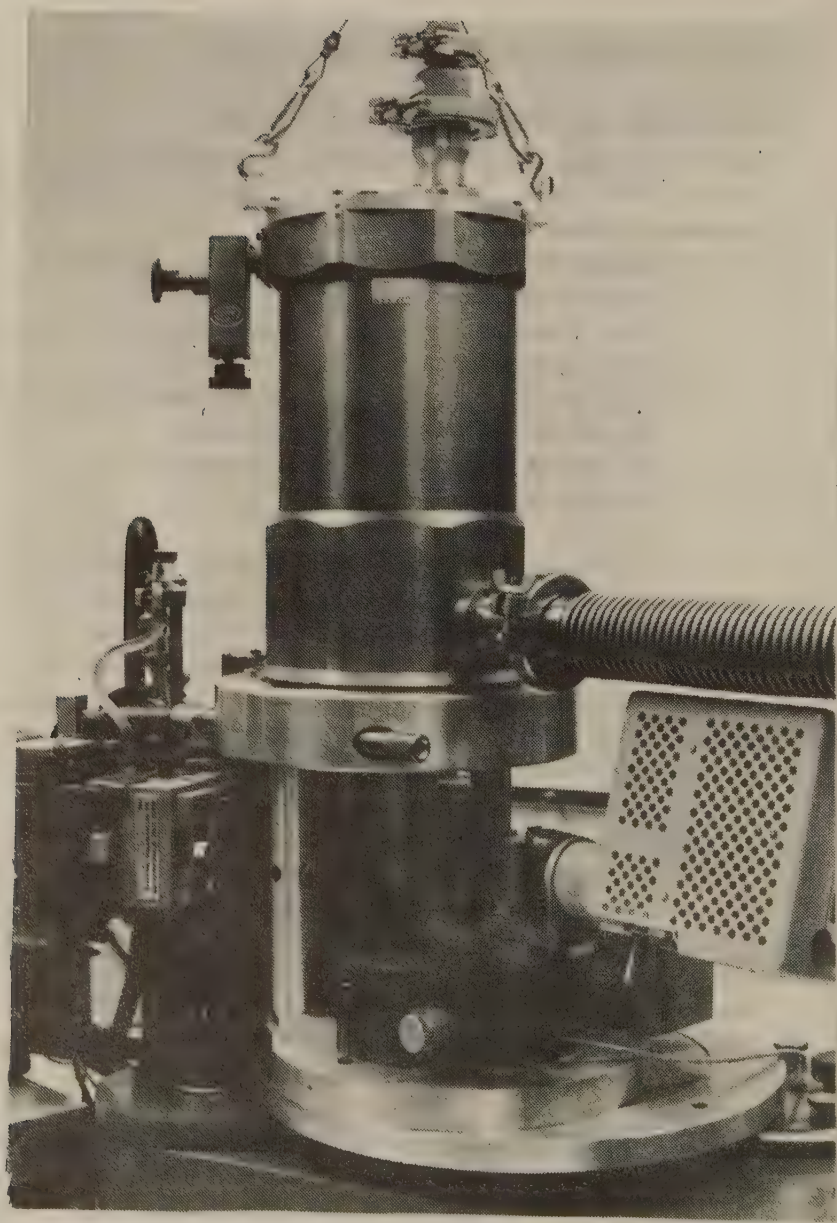


Fig. 31 Das Guinier-Tieftemperaturdiffraktometer

BASIC DESIGN OF THE CRYOSTAT

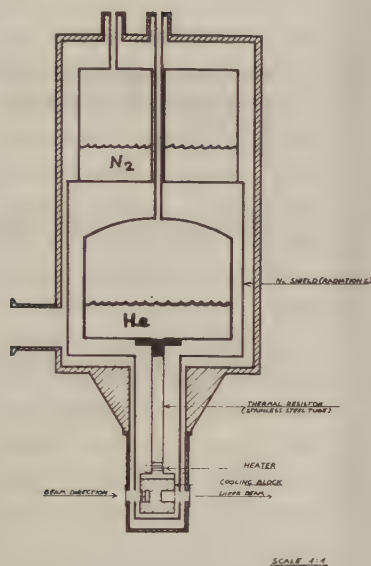
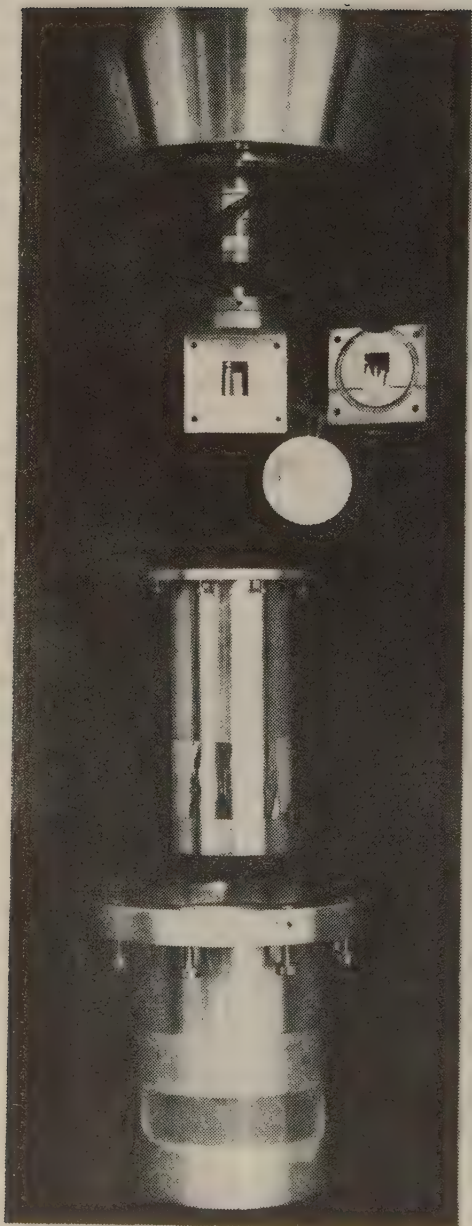


Fig. 32 Schnitt durch
den Kryostaten
(schematisch)

Die Außenwand des Kryostaten ist in Höhe des Probenhalters für die Fenster durchbrochen, als Fenstermaterial dient 1/10 mm Mylar Folie. Der Kryostat wird auf 10^{-6} Torr evakuiert. Der Probenhalter besteht aus einem teilbaren Messingzylinder bei dem die Strahlwege ausgespart sind (Fig. 34). Das Pulver wird mit Hilfe von Öl auf einer über einen Ring gespannten Aluminium Folie präpariert, danach wird die Folie zwischen die beiden Teile des Zylinders gelegt und der Zylinder verschraubt (Fig. 33). Zur Verringerung der Strahlungsverluste ist der gesamte Probenhalter mit aluminisierter Mylar Folie umgeben. In der Probenebene ist der Zylinder mit einem 1/10mm Spalt geschlitzt, dieser Schlitz erlaubt die Justierung der Probenebene tangential zum Fokussierungskreis, indem der Schlitz in der Probenebene mit zwei diffraktometerfesten Spalten zur Deckung gebracht wird.

Als Strahlungsquelle dient eine 6-kW Drehanodenanlage mit Cu-Anode und Quartz Monochromator. Die Monochromatorjustierung mit Hilfe eines Zählrohrs durch Abtasten des monochromatischen Strahls mit einem Spalt $< 1/10$ mm erlaubt die vollständige Unterdrückung des $\text{Cu } K_{\alpha 2}$ Anteils, allerdings auf Kosten von etwa 10% der $K_{\alpha 1}$ Strahlung.



Auflagekonus des Kryostaten

1/10 mm V2A Rohr zur therm.
Kopplung des Probenhalters
ans Bad
Heizwicklung

Aufgeklappter Probenhalter

Probenträger: Zwischen zwei
Ringe gespannte Al-Folie

N_2 -Schild mit aluminisierten
Mylar Fenstern

Öffnung zur opt. Justierung

Äußerer Vak. Schild mit 1/10mm
Mylar Fenstern

Glaseinsätze zur opt.
Justierung

Fig. 33 Geöffneter Probenraum

Der Tieftemperaturzusatz kann in allen in der Guinier Technik üblichen Aufnahmegeometrien betrieben werden. Der Diffraktometeraufsatz mit Schrittmotor kann gegen eine Filmkassette ausgetauscht werden.

Bei genügend feiner Körnung der Präparate ($\sim 30\mu$) ist eine Präparatbewegung beim Diffraktometerbetrieb nicht nötig, da der 10 mm lange Zählrohrspalt ohnehin über eine große Präparatfläche integriert. Für Filmaufnahmen kann das Präparat bewegt werden, indem der Kryostat um ca. $\pm 1^\circ$ um seine Vertikalachse geschwenkt wird. Damit ändert sich der Winkel der einzelnen Körner zum Primärstrahl ohne daß die Fokussierungsbedingung, die ein zum Fokussierungskreis tangential liegendes Präparat fordert, wesentlich gestört wird.

Zur Temperaturmessung arbeitet eine Cu- Konstantan Thermobatterie mit 5 Elementen zwischen dem Kühlmittelbad und der Probe. Zur Regelung wird die Thermospannung gegen den Sollwert kompensiert und mit dem Differenzsignal die Heizung ein- beziehungsweise ausgeschaltet. Die Temperaturregelung erlaubt die Temperatureinstellung in Schritten von $3/10^\circ$ mit einer Genauigkeit in der Konstanz von $1/10^\circ$.

Zur Messdatenerfassung und Schrittmotorsteuerung steht ein Rechner (PDP 11) zur Verfügung, an den die Apparatur über ein Camac-Interface angeschlossen ist. Für die Metrikbestimmung können somit in beliebiger Folge automatisch einzelne Reflexe angefahren werden. Die Auflösung in Theta ist durch den kleinsten Schritt des Schrittmotors auf $1/400^\circ$ beschränkt. Dieser Wert genügt. Die Halbwertsbreite eines Pulverreflexes bei mittleren Glanzwinkeln beträgt etwa 0.08° , somit liegen innerhalb der Halbwertsbreite maximal 32 Messpunkte. Ein Flußdiagramm des Steuerungs- und eine kurze Beschreibung des Auswertungsprogramms findet sich im Anhang A. Fig. 35 zeigt schematisch die Messanordnung.

COOLING BLOCK WITH
RADIATION SHIELDS

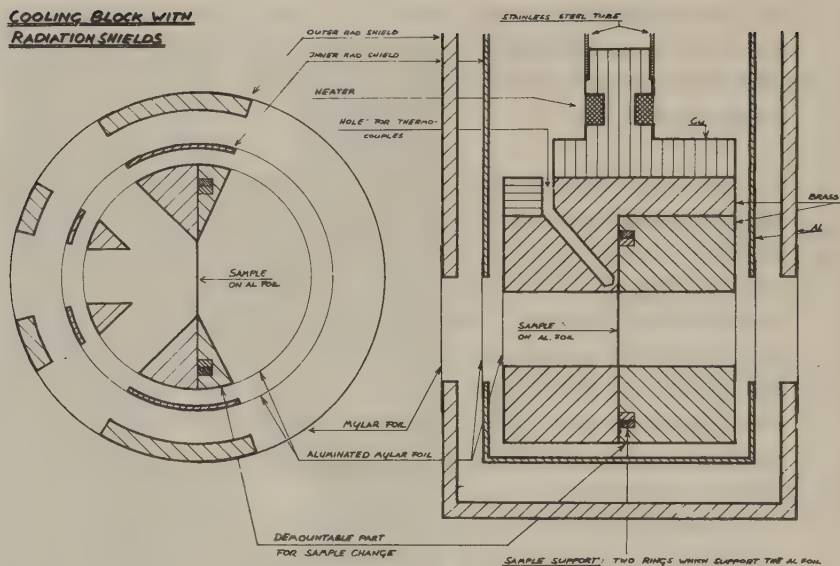


Fig. 34 Schnitte durch den Probenhalter (schematisch)

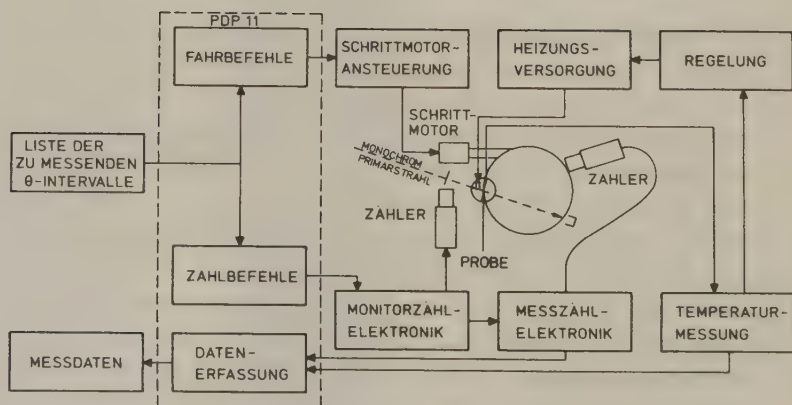


Fig. 35 Schema der gesamten Messanordnung

IV 2. Auflösung des Pulverdiffraktometers

Quantitative Ergebnisse über Linienlagen und Integralintensitäten können aus nicht überlagerten Reflexen durch Bildung der ersten Momente beziehungsweise durch Addition der Punktintensitäten nach Abzug des Untergrunds erhalten werden. Bei Pulverdiffraktogrammen sind die Linien jedoch oft überlagert. Zur Zerlegung der überlagerten Profile in Beiträge der einzelnen Reflexe ist die Kenntnis des Reflexprofils eines Einzelreflexes nötig. Für kleine, unverspannte Kristallite des Durchmessers folgt aus der Laue Funktion nach Wilson (33) für das Intensitätsprofil eine Lorentzkurve:

$$I(s) \sim \frac{F^2}{s}$$

F ist der Strukturfaktor

Diese Formel gilt mit der Einschränkung, daß der Ortsparameter s, der die Entfernung in reziproken Einheiten vom Braggpunkt angibt, nicht zu klein gewählt wird. Die Halbwertsbreite β errechnet sich nach Stokes (33) zu

$$\beta = \frac{\lambda}{\epsilon \cdot \cos \Theta}$$

λ ist die Wellenlänge, ϵ die mittlere Teilchengröße,

Das mit dem Zähler oder dem Fotometer beobachtete Profil entsteht aus der Faltung der das Linienprofil der von der Probe emittierten Strahlung beschreibenden Funktion mit der Apparatfunktion, wobei sich die Apparatfunktion aus der Faltung der die folgenden Beiträge beschreibenden Funktionen ergibt:

- 1.) Linienprofil der Cu $K_{\alpha 1}$ Strahlung ($\Delta\lambda/\lambda = 3 \cdot 10^{-4}$) (26)
- 2.) Mosaikverteilung im Monochromator (26) ($\Delta\Theta = 0.003^\circ$)
- 3.) Teilchengröße in der Probe (ca. 10μ)
- 4.) Dicke der Probe (0.08 mm)
- 5.) Breite des Zählerspalts (0.1 mm)

Die unter 1. bis 4. genannten Einflüsse wurden in einer Arbeit von Hoffmann und Jagodzinski ausführlich diskutiert (34). Dort wird gezeigt, daß die Ursachen zur Linienverbreiterung bei einer Teilchengröße von über 1μ und einem guten Monochromator zum überwiegenden Teil bei der chromatischen Dispersion und der Präparatdicke liegen.

Für die Abhängigkeit der Linienbreite von der Wellenlängen-Unschärfe gilt für die asymmetrische Subtraktionsstellung nach (34)

$$\Delta \Theta_{\lambda} = \frac{1}{4} \cdot r \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \left(4 \tan \Theta - \tan \Theta_{\lambda} \cdot \frac{b}{r \cos \varphi} \right)$$

Dabei ist b der Abstand vom Monochromator zum Fokus, 210 mm, r ist der Kameraradius 57.3 mm, φ der Winkel zwischen dem Primärstrahl und der Probe, hier 45° und Θ_{λ} der Reflexionswinkel des Monochromators. Der Verlauf von $\Delta \Theta$ in Abhängigkeit von Θ ist durch die Kurve $\Delta \Theta_{\lambda}$ in Fig. 37 gegeben.

Die Linienbreite in Abhängigkeit von der Probendicke d (in mm) wird nach (34) durch

$$\Delta \Theta_d = \frac{1}{4} \cdot d \cdot (1 + \cot[(90 - \varphi) - 2\Theta])$$

gegeben. Der Verlauf von $\Delta \Theta_d$ ist mit der Kurve $\Delta \Theta_d$ in Fig. 37 dargestellt.

Sowohl die natürliche Linienbreite der Primärstrahlung als auch die Probendicke führen demnach mit zunehmendem Beugungswinkel zu einer Verbreiterung der Reflexe. Andererseits ist die Änderung $\Delta \Theta$ der Reflexlage Θ bei Variation einer Gitterkonstante a um Δa durch

$$\Delta \Theta_a = \frac{\Delta a}{a} \tan \Theta$$

gegeben, mit zunehmendem Beugungswinkel nimmt auch der Abstand zweier Reflexe bei gegebenem $\Delta a/a$ zu (Kurve $\Delta \Theta_a$ in Fig. 36).

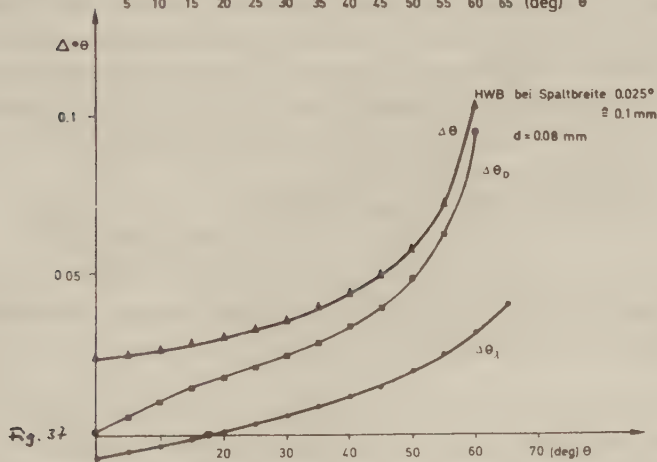
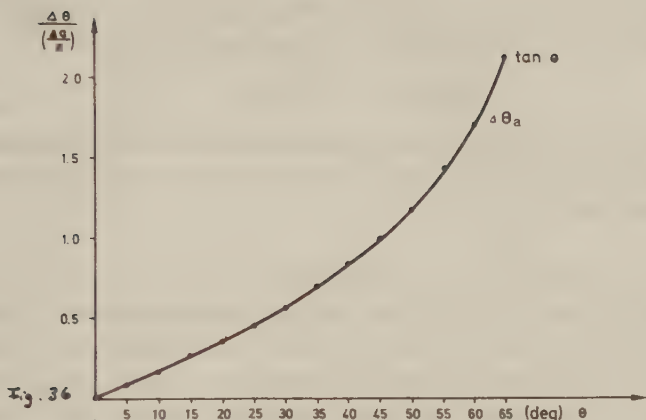


Fig. 36, 37 Beiträge zur Linienverbreiterung und Zunahme des Reflexabstands in Abhängigkeit vom Glanzwinkel

$\Delta\theta_2$ chromatische Verbreiterung für $\theta_1 = 13.5^\circ$, $\psi = 45^\circ$
und $\Delta\lambda/\lambda = 3.10^{-4}$

$\Delta\theta_0$ Verbreiterung durch Präparatdicke $d = 0.08 \text{ mm}$

$\Delta\theta$ Breite der mit der Spaltbreite $0.1 \text{ mm} = 0.025^\circ$
gefalteten aus $\Delta\theta_2$ und $\Delta\theta_0$ resultierenden Funktion

$\Delta\theta_a$ Abstand zweier zu den Netzebenenabständen d
und $d + \Delta d$ gehörenden Reflexe. Aufgetragen ist $\frac{\Delta\theta}{\theta}$

Zwei Reflexe können dann gerade noch als getrennt erkannt werden, wenn das Verhältnis des Abstands ihrer Schwerpunktslagen $\Delta \Theta_a$ zu ihren Halbwertsbreiten $\Delta \Theta$ einen im wesentlichen durch die Zählstatistik gegebenen Wert nicht unterschreitet. Bei gegebenem $\Delta d/d$ ist der Bereich Θ des optimalen Auflösungsvermögens also durch das Maximum der Funktion

$$F(\Theta) = \frac{\Delta \Theta_a}{\Delta \Theta}$$

bestimmt, wobei $\Delta \Theta$ die Halbwertsbreite des gemessenen Profils eines einzelnen Reflexes und $\Delta \Theta_a$ den Abstand der Schwerpunktslagen angibt.

Zur Abschätzung der Halbwertsbreite seien die durch die Probendicke und durch die Wellenlängenunschärfe erzeugten Profile als Gaußkurven mit den oben angegebenen Halbwertsbreiten $\Delta \Theta_D$ und $\Delta \Theta_\lambda$ beschrieben. Nun bleibt noch der Einfluß der Spaltfunktion des Zählerspalts, einer Kastenfunktion, zu berücksichtigen. Zur Abschätzung der resultierenden Halbwertsbreite sei auch diese Funktion als gaußförmig angenommen, der dadurch entstehende Fehler macht sich erst bei höheren Beugungswinkeln $> 40^\circ$ dadurch bemerkbar, daß ein um etwa 8% zu breites Gesamtprofil errechnet wird.

Die resultierende Halbwertsbreite

$$\Delta \Theta = \sqrt{\Delta \Theta_c^2 + \Delta \Theta_D^2 + \Delta \Theta_s^2}$$

zeigt die Kurve $\Delta \Theta$ in Fig. 37. $\Delta \Theta_s$ ist die Spaltbreite, ausgedrückt im Winkel Θ .

Der Verlauf der Funktion $F(\Theta)$ ist in Fig. 38 für zwei verschiedene Probendicken von 0.05 und 0.08 mm dargestellt. Man erkennt, daß das Maximum der "Auflösungsfunktion" für die 0.08 mm dicke Probe bei etwa 45° , und das der dünnen bei etwa 35° liegt. Die Maxima sind jedoch so breit, daß als Bereich der optimalen Auflösung der Bereich $35^\circ \leq \Theta \leq 45^\circ$ gelten kann. Die Probendicken von 0.05 und 0.08 mm entsprechen den bei der Messung verwendeten Proben.

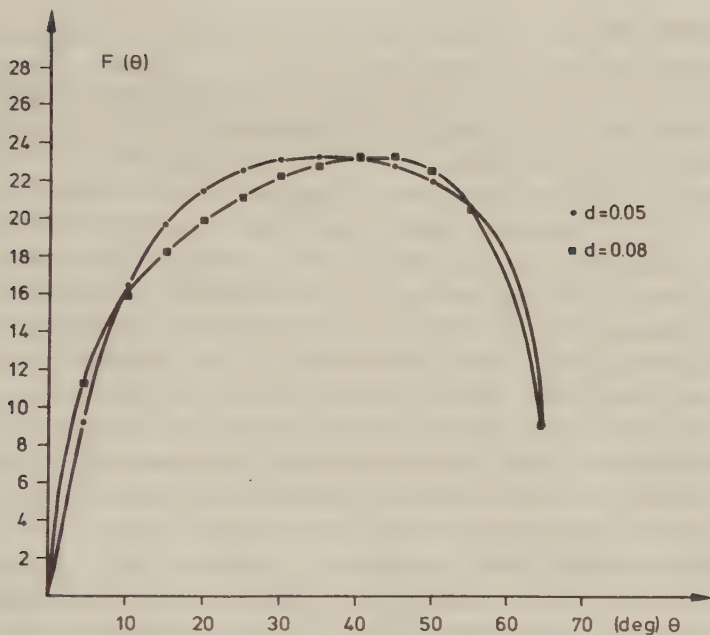


Fig. 38 Auflösungsfunktionen $F(\Theta)$ für zwei Probendicken:

• für 0.05 mm, ■ für 0.08 mm.

Im Θ -Bereich der Maxima dieser Funktion ist bei asymmetrischer Vorstrahl Geometrie optimale Auflösung des Glanzwinkels zu erwarten.

Zur Bestimmung der tetragonalen Verzerrung wurde der Reflex (800) bei $\Theta = 38.1^\circ$ herangezogen. Die Änderung der orthogonalen Winkel wurden am Reflex (444) bei $\Theta = 32^\circ$ untersucht.

IV 3. Auswertung

Die aus der Faltung der oben beschriebenen Apparatefunktionen und der Messgröße resultierende Funktion wird als gaußförmig angenommen. Ein nicht aufgespalteter Reflex läßt sich - sofern er nicht bei zu kleinen Beugungswinkeln unter

$\Theta = 15^\circ$ gemessen wurde - gut durch eine Gaußkurve approximieren. Bei kleineren Winkeln werden die Reflexe aufgrund der kleinen Radien der Beugungskegel im Vergleich zu der Zählerspalthöhe und Breite unsymmetrisch, man kann dieser Asymmetrie zwar durch Korrekturen zu der Gaußkurve begegnen, etwa durch Addition einer zweiten, im Schwerpunkt verschobenen Kurve, jedoch wird dann die Bestimmung der Halbwertsbreiten und Schwerpunktslagen problematisch. Eine weitere Ursache für asymmetrische Linienprofile liegt in einer schlechten Monochromatorjustierung, wenn der $K\alpha_2$ Anteil der Strahlung nicht vollständig eliminiert ist. Es zeigte sich, daß die optische Methode der Monochromatorjustierung mit einem angeschrägten Leuchtschirm zur vollständigen Elimination des $K\alpha_2$ Anteils nicht ausreicht: Optimal konnte die Justierung nur mit dem Zähler durch Abtasten des vom Monochromator kommenden Primärstrahls mit kleinster Spaltblende durchgeführt werden.

Die Gittermetrik wurde deshalb an Reflexen höherer Ordnung untersucht, die im Bereich des optimalen Auflösungsintervalls liegen, nur der Reflex (321) liegt mit $\Theta = 16^\circ$ bei kleineren Winkeln. Bei diesem Reflex war weniger die Metrik als das Intensitätsverhalten von Interesse, er ist von den intensitätsstarken Überstrukturreflexen der einzige, der nicht mit einem anderen Reflex überlagert ist.

Zur exakten Bestimmung der Schwerpunktslagen und Halbwertsbreiten wurde an die gemessenen Kurven mit Hilfe von least-squares Rechnung Gaußkurven approximiert: Die dabei verwendete Kurvenzahl richtete sich nach dem optimalen R-Wert bei kleinsten Standardabweichungen der Parameter.

Die Anpassung der Gaußkurven an die Meßkurven sei hier am Beispiel des Reflexes (800) bei Temperaturen nahe des Phasenübergangs gezeigt (Fig. 39). Der Kurve bei 256,5K wurde nur eine Gaußkurve angepasst, den restlichen jeweils zwei.

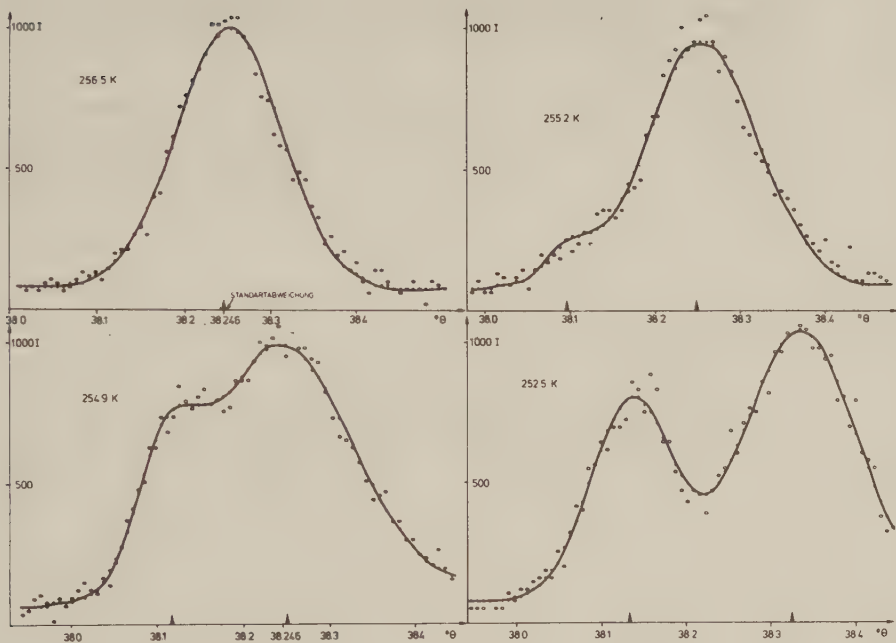


Fig. 39 Beschreibung der gemessenen Profile durch Gaußkurven
 (o) Messpunkt, die durchgezogene Linie verbindet
 Punkte der Gaußkurve
 (▲) Kennzeichnet die Peaklagen

Die relative Genauigkeit der $\Delta a/a$ Bestimmung durch den Fit liegt bei $5 \cdot 10^{-5}$ und ist durch die Standardabweichung der Schwerpunktslagen der angepassten Gaußkurven gegeben. Zur Absoluteichung wurde die Al-Linie (220) mitgemessen, da die Nullpunktslage des Diffraktometers nicht genau ablesbar ist. Die Θ Werte des Aluminiumreflexes wurden aus den bekannten Ausdehnungskoeffizienten (35) errechnet und mit den gemessenen verglichen. Die Abweichungen der gemessenen von den errechneten Werten waren innerhalb ± 0.2 ‰ konstant, so daß die Absolutgenauigkeit der Gitterkonstanten mit $\Delta a/a = 2 \cdot 10^{-4}$ anzusetzen ist.

V Messungen bei tiefen Temperaturen

1. Dehnungsmessungen in Richtung 110

Die ersten Messungen zur qualitativen Bestimmung der Änderung der Gittermetrik während der Phasenumwandlung waren Messungen der thermischen Kontraktion mit Dehnungsmesstreifen (DMS). Als Probe diente ein großer oktaedrischer Kristall der Kantenlänge von etwa 12 mm. Auf eine Oktaederfläche wurde mit Cellit ein kleiner Dehnungsmesstreifen aufgeklebt, so daß die Messrichtung in Richtung (110) wies.

Die Ergebnisse dieser Messung zeigen in Richtung (110) beim Abkühlen einen sehr konstanten Temperaturgang der Kontraktion bis $T_{C2}=255$ K (Fig. 40)

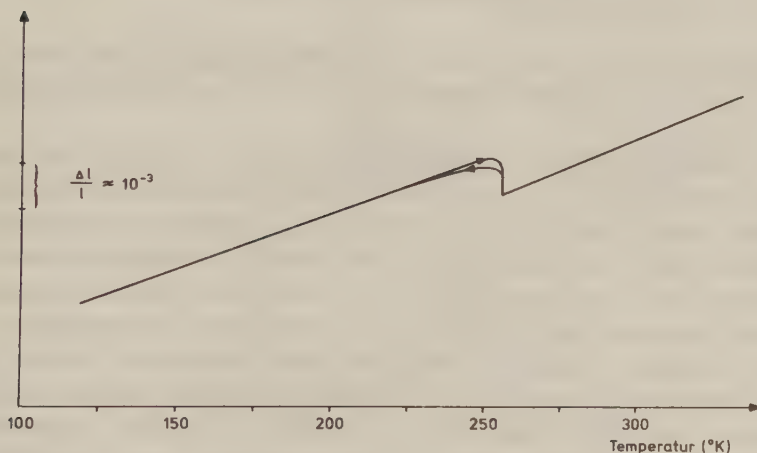


Fig. 40 Temperaturgang der linearen Kontraktion in (110) Richtung

Beim weiteren Abkühlen dehnt sich der Kristall innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 5° in Richtung (110) wieder aus, nach weiteren 10° erreicht die Kontraktion eine Steigung ähnlich der im Bereich über T_{C2} . Beim Aufheizen erreicht die Messkurve die während des Abkühlens gemessene erst bei T_{C2} , von da an zeigen beide Kurven den gleichen Verlauf. Dieser Kurvenverlauf ließ sich an einem weiteren Individuum reproduzieren.

Diese Messungen sollten eine erste Information über die Phasenumwandlung geben. Sie zeigten, daß eine eventuell vorhandene Hysterese der Gitterdilatation am Umwandlungspunkt kleiner als 1° ist. Die Absolutgenauigkeit der Temperaturmessung lag bei dieser Messung bei $\pm 5^{\circ}$, die Temperaturangabe für T_{C2} ist den Messungen mit dem Röntgen Pulverdiffraktometer entnommen, mit dem eine genaue Bestimmung des Temperaturverhaltens der Gittermetrik während der Phasenumwandlung erfolgte.

Zur Variation der Temperatur von Zimmertemperatur bis etwa 100 K diente die im folgenden beschriebene einfache Vorrichtung (Fig. 41)

Auf einem Messingtopf (2) wurde mit Silicon Fett die mit dem Dehnungsmesstreifen und Cu-Konstantanthermoelementen kontaktierte Probe befestigt. Als Vakuummantel diente ein V2A Rohr (3), dessen oberer Abschluss der mit den Durchführungen der Messleitungen und den Anschlüssen für die Druckmesszelle und die Vakuumpumpe versehene Deckel bildet. Die Apparatur ist über einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar aufgehängt. Durch Heben des Dewars wird die in den Stickstoff getauchte Fläche des Kühlers und somit die Temperatur in der Probe variiert. Die Temperatur wurde mit Cu-Konstantan Thermoelementen gegen einen Eis (0°) Fixpunkt gemessen. Die Vergleichsleitung der DMS Messbrücke wurde auf konstanter Temperatur gehalten.

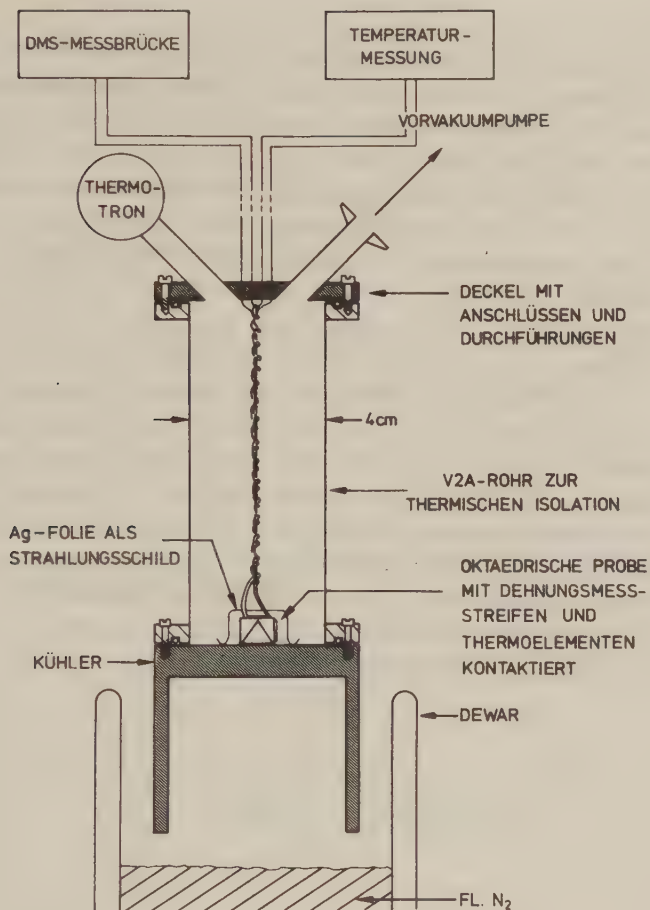


Fig. 41 Kryostat zur DMS-Messung (Schema)

V 2. Temperaturgang der Gitterkonstanten

Der Temperaturgang der Gitterkonstanten ist in Fig. 42 dargestellt. Auffallend ist das rasche Anwachsen der Aufspaltung innerhalb eines Temperaturintervalls von 2/10 K auf etwa 2/3 ihres Endwerts. Dabei wächst die c-Gitterkonstante schneller an als a abnimmt, was unmittelbar unterhalb von $T_{c2} = 255 \text{ K}$ zu einem Anwachsen des Volumens führt. Diese Volumen-vergrößerung ist jedoch schon 5° unter T_{c2} wieder abgeklungen: Abgesehen von der Anomalie bei T_{c2} läuft das Volumen stetig durch den Übergang, erst die erste Ableitung zeigt einen Sprung.

Das Temperaturverhalten der Elächendiagonalen d in Richtung (110) (es wird hier immer die Indizierung der pseudokubischen Zelle benutzt) zeigt Fig. 43. Es ist der schon aus den Dehnungsmessungen bekannte steile Anstieg bei T_{c2} in Richtung fallender Temperatur zu erkennen. Der Unterschied zwischen dieser aus der Pulvermessung und der aus der Dehnungsmessung gewonnenen Kurve, insbesondere die bei letzterer beobachtete Hysterese, liegt offenbar im Einfluß von Domänen in dem zur Dehnungsmessung verwendeten Einkristall begründet.

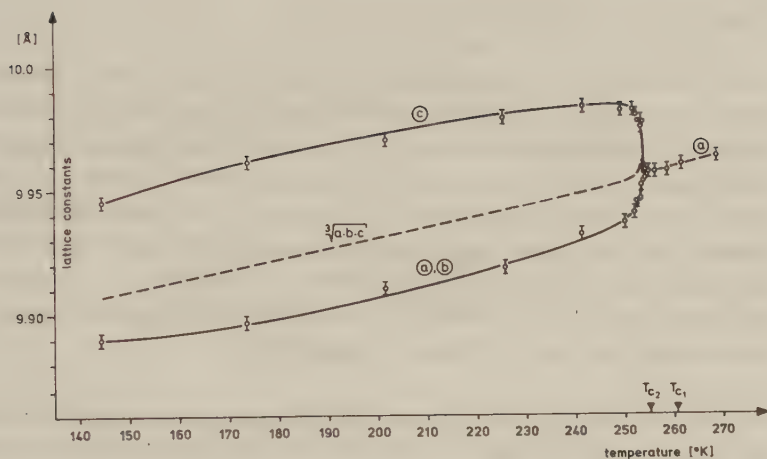


Fig. 42 Temperaturgang der pseudokubischen Gitterkonstanten und des Zellvolumens

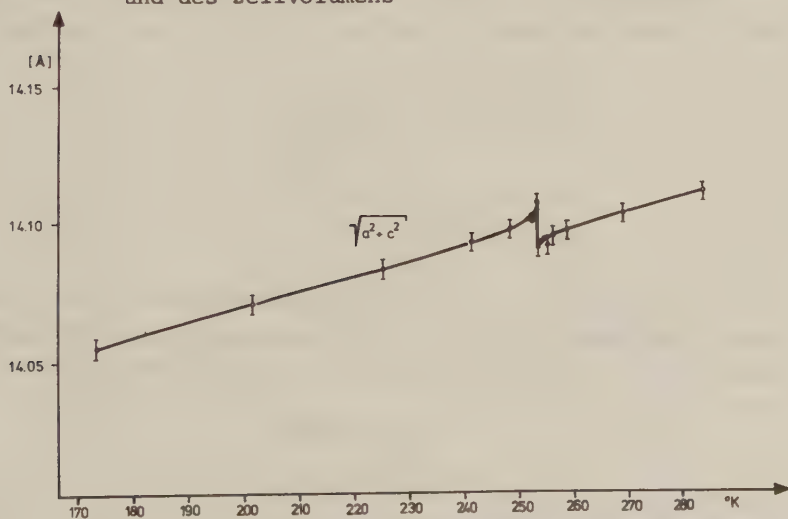


Fig. 43 Temperaturgang der Flächendiagonalen $\sqrt{a^2 + c^2}$

V 3. Temperaturgang des monoklinen Winkels

Die am Reflex (444) gegenüber der tetragonalen- bzw. kubischen Phase gemessene Aufspaltung weist darauf hin, daß die Winkel im neuen Kristallsystem unter $T_{c2} = 255 \text{ K}$ nicht mehr orthogonally sind. Beim Übergang zu einem monoklinen System ist mit einer einfachen Aufspaltung zu rechnen: Ist β der monokline Winkel 90° , so sind die beiden zu verschiedenen d-Werten gehörende Reflexe mit $(444) = (\bar{4}\bar{4}\bar{4})$ und $(44\bar{4}) = (\bar{4}44)$ zu indizieren. Bei einer Verzerrung, die zum triklinen System führt, wäre eine Aufspaltung in vier Reflexe zu erwarten.

Zur Berechnung des monoklinen Winkels bei einer gegebenen Reflexaufspaltung wird, ausgehend von der quadratischen Form für das monokline System, die Bragggleichung um den monoklinen Winkel β an der Stelle $\beta = 90^\circ$ entwickelt:

Aus

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \beta} = - \frac{\tan \theta}{2d^2} \cdot 2 \cdot hla^*c^* \sin \beta$$

folgt, setzt man jetzt $\beta = 90^\circ$ und $a = b = c$ und $h=k=l=4$,

$$\Delta \theta = - \frac{\tan \theta}{3} \Delta \beta$$

$$\Delta \beta = - 3 \cot \theta \Delta \theta$$

Dieser Winkel bezieht sich auf die pseudokubische Zelle, nach dem Modell von Boysen (27) ist die monokline Zelle aber nur halb so groß wie die kubische (Fig. 44), die Gitterkonstanten sind

$$\underline{a}' = \frac{1}{2} (\underline{a} + \underline{b})$$

$$\underline{b}' = \frac{1}{2} (\underline{b} - \underline{a})$$

damit folgt:

$$\underline{c}' = \underline{c}$$

$$\Delta \beta' = - \frac{3\sqrt{2}}{2} \cot \theta \cdot \Delta \theta$$

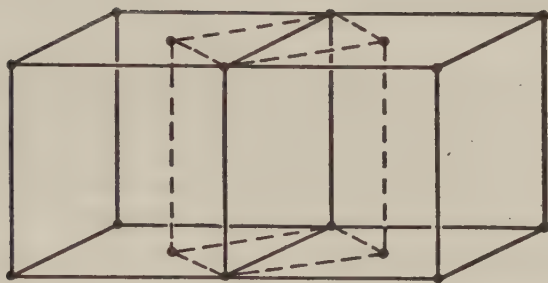


Fig. 44 Pseudokubische und monokline Einheitszelle der Tieftemperaturphase unter $T_{c2} = 255 \text{ K}$

Beachtet man, daß zur Bestimmung von β' nur der halbe Reflexabstand für $\Delta\Theta$ eingesetzt werden darf, da die Lagen der beiden monoklinen Reflexe $\frac{\Delta\Theta}{2}$ ausgehend von der des kubischen bzw. tetragonalen Reflexes sind, so erhält man den in Fig. 45 gezeigten Verlauf des Winkels β' gegen die Temperatur.

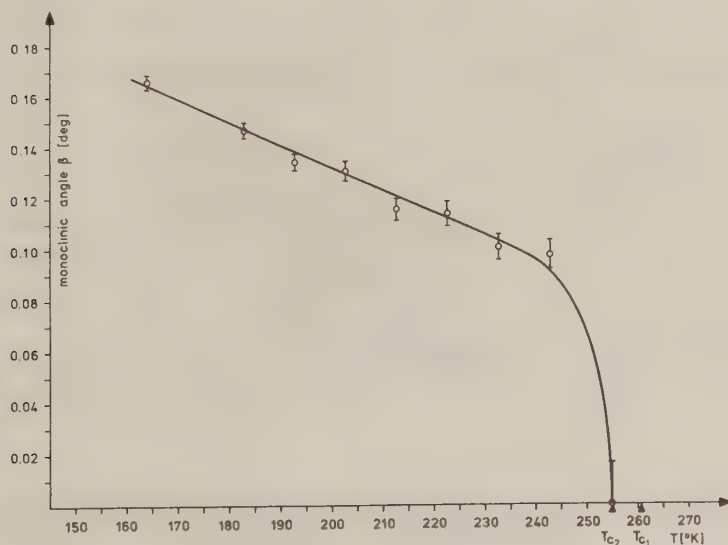


Fig. 45 Monokliner Winkel β' in Abhängigkeit von der Temperatur

V 4. Überstrukturreflexe

Bei fallender Temperatur treten beim ersten Phasenübergang bei 261 K Überstrukturreflexe des Typs (u u g) auf, bei weiterem Senken der Temperatur zeigt sich eine Zunahme der Intensität der ungeradzahlig indizierten Grundgitter-Reflexe, die in den Messungen von Boysen mit Neutronen besonders deutlich zum Ausdruck kam.

Um das Intensitätsverhalten unter der Annahme starrer Oktaeder zu verstehen, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Dazu sollten die Oktaeder durch Verkippung um eine beliebig wählbare Achse aus ihren Ruhelagen ausgelenkt werden, wobei zwei Fälle unterschieden wurden:

- 1) Die Oktaeder einer Ebene senkrecht zur Drehachse rotieren gleichsinnig (Fig. 46) und die der nächsten, zur ersten parallelen Ebene dazu gegensinnig.
- 2) Alle Oktaeder rotieren gleichsinnig.

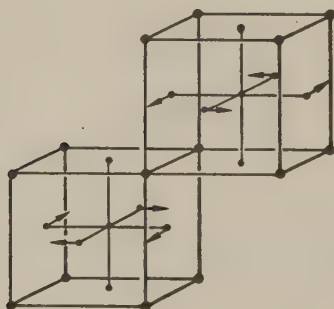


Fig. 46 Lage der Ebenen gleichphasiger Drehung in einer Elementarzelle. Hier rotieren die Oktaeder benachbarter Ebenen gegensinnig.

Es sei die durch den Schwerpunkt des Moleküls laufende Drehachse durch den Vektor

$$\underline{\Theta} = \begin{pmatrix} \Theta_1 \\ \Theta_2 \\ \Theta_3 \end{pmatrix}$$

gegeben, dessen Komponenten beschreiben die Drehwinkel um die a, b und c Achse. Die Auslenkung $\underline{u}_v$ eines Atoms v mit dem Ortsvektor $\underline{r}_v$ bezüglich des Schwerpunkts ist dann durch

$$\underline{u}_v = \underline{\Theta} * \underline{r}_v$$

gegeben, oder, in der für das Vektorprodukt bequemen Schreibweise mit der Matrix R (vgl. S. 7),

$$\underline{u}_v = R_v \underline{\Theta}$$

Damit ist der Ortsvektor $\underline{r}_v'$ nach der Drehung

$$\underline{r}_v' = \underline{r}_v + R_v \underline{\Theta}$$

Setzt man im Strukturfaktor F für die Cl-Koordinaten in den Oktaedern der ersten Ebene $\underline{r}_v'$, und für die entsprechenden Atome der benachbarten Schicht

$$\underline{r}_v'' = \underline{r}_v - R_v \underline{\Theta} \quad ,$$

so erhält man für den Strukturfaktor

$$F(\underline{h}) = [1 + \cos \pi(h+k)] \cdot [F_0 - \Delta] + [\cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] \cdot [F_0 + \Delta]$$

mit

$$\Delta = 4\pi [(\Theta R_1) \underline{h} \sin 2\pi \underline{h} \underline{r}_1 + (\Theta R_2) \underline{h} \sin 2\pi \underline{h} \underline{r}_2 + (\Theta R_3) \sin 2\pi \underline{h} \underline{r}_3]$$

F_0 sei der Strukturfaktor in der Hochtemperaturphase, der reziproke Gittervektor ist $\underline{h}$,

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \underline{r}_1 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \underline{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ u \\ 0 \end{pmatrix} \quad \underline{r}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ u \end{pmatrix}$$

$\underline{r}_1$, $\underline{r}_2$ und $\underline{r}_3$ sind die Ortsvektoren der Cl - Atome bezüglich des Molekülschwerpunkts, u ist der Cl - Parameter.

Aus der Gleichung für F erkennt man, daß für die Grundreflexe, für die immer $(h+k)=2n$, $(h+l)=2n$ und $(k+l)=2n$ gilt, der Strukturfaktor $F = F_0$ ist. Eine kleine Drehung des Sn-Cl_6 Moleküls um eine beliebige Achse durch seinen Schwerpunkt bringt also keine Änderung der Intensitäten der Grundreflexe. Überstrukturreflexe der Intensität $\sim |\Delta|^2$ findet man bei Reflexen mit den Indexkombinationen

$$(h+k)=2n$$

$$(k+l)=2n+1$$

$$(h+l)=2n+1$$

bei Schichten gleicher Phase in Richtung der c -Achse. Für die Indizes mit $(h+k)=2n+1$ ist wegen der C -Zentrierung keine Intensität zu erwarten.

Der Cl - Parameter von $u = 0.241$ erlaubt die Entwicklung des Strukturfaktors um $u_0 = 0.25$;

Mit

$$u = 0.25 + \delta, \delta = -0.009$$

gilt für den Strukturfaktor $F(\underline{L}) = -4\Delta$

$$\Delta = 4\pi [(\theta_{R_1})\underline{L} + (\theta_{R_2})\underline{L} - 2\pi\ell\delta(\theta_{R_3})\underline{L}]$$

In Abhängigkeit von den qualitativ verschiedenen Indexkombinationen ergeben sich für die Strukturfaktoren der Überstrukturreflexe die in Tabelle 5 genannten Werte. Die Formeln in der Tabelle 5 gelten für eine beliebige Lage der Drehachse durch den Mittelpunkt des Cl_6 Oktaeders.

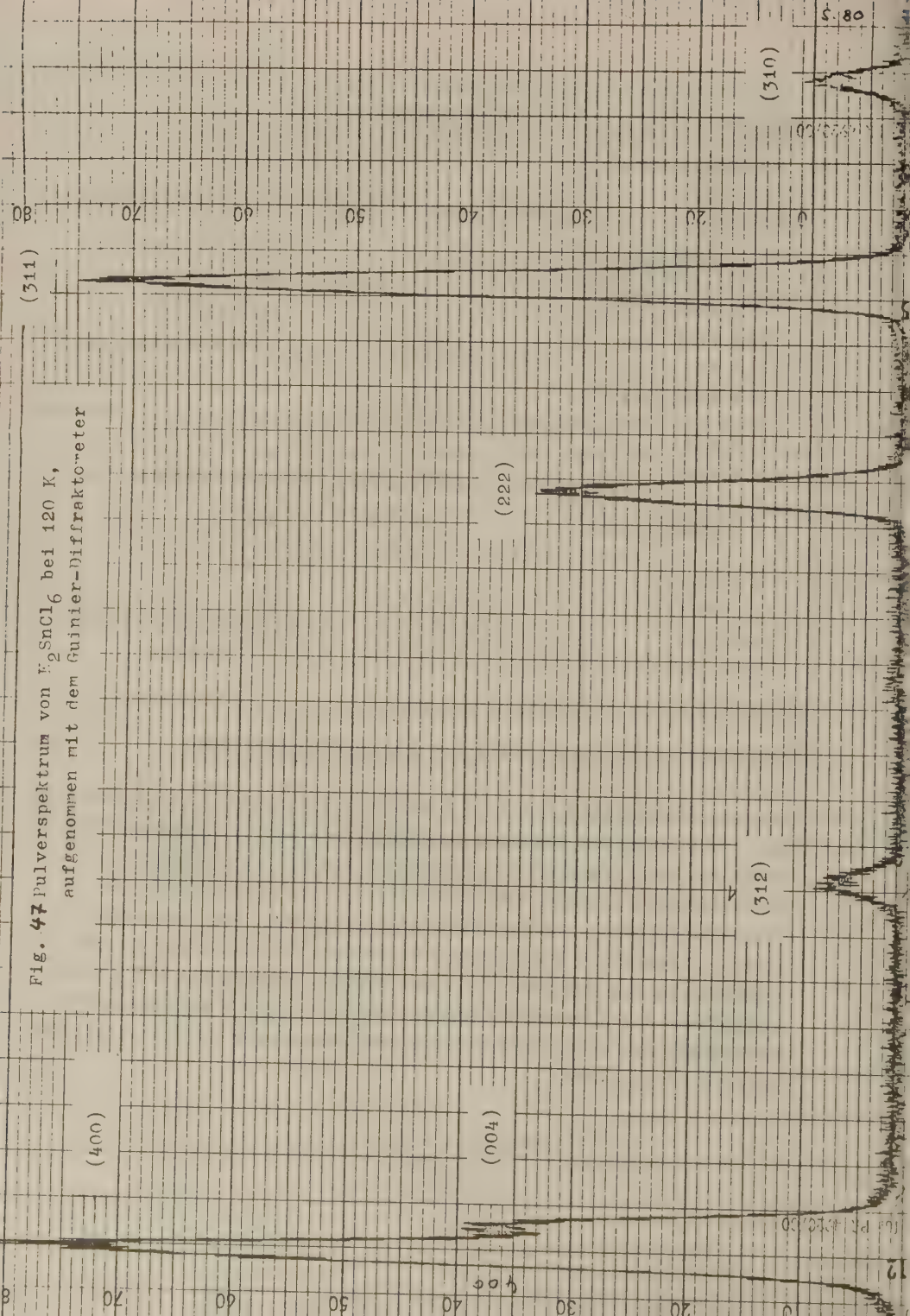
Indizes	Strukturfaktor/(-4)
$h = 4n+1$ $k = 4n+1$ $l = 4n$ $l = 4n+2 \text{ Sign. } \oplus$	$4\pi u \{ \ell [\Theta_1(1+2\pi k\delta) - \Theta_2(1+2\pi k\delta)] + \Theta_3(k-l) \}$
$h = 4n-1$ $k = 4n-1$ $l = 4n$ $l = 4n+2 \text{ Sign. } \oplus$	$4\pi u \{ \ell [\Theta_1(2\pi k\delta - 1) - \Theta_2(2\pi k\delta - 1)] - \Theta_3(k-l) \}$
$h = 4n-1$ $k = 4n+1$ $l = 4n$ $l = 4n+2 \text{ Sign. } \oplus$	$4\pi u \{ \ell [\Theta_1(2\pi k\delta - 1) - \Theta_2(2\pi k\delta + 1)] + \Theta_3(k+l) \}$
$h = 4n+1$ $k = 4n-1$ $l = 4n$ $l = 4n+2 \text{ Sign. } \oplus$	$4\pi u \{ \ell [\Theta_1(2\pi k\delta + 1) - \Theta_2(2\pi k\delta - 1)] + \Theta_3(k+l) \}$

Tabelle 5 Strukturfaktoren der Überstrukturereflexe

Überstrukturereflexe des Typs $h=k=2n+1$, $l=2n$ wurden nicht beobachtet. Im Modell der gegenphasigen Rotation der C1 Oktaeder läßt diese Auslöschung nach der Tabelle 5 auf $\Theta_1 = \Theta_2$ schließen. Die stärksten beobachteten Überstrukturereflexe sind die des Typs $(4n-1, 4n+1, 2n)$. Der Überstrukturereflex (310) zeigt die gleiche Intensität wie der Reflex (312) (Fig. 47). Die Strukturfaktoren der Tabelle 4 für das Modell zeigen, daß die Unabhängigkeit der Intensität von l auf $\Theta_1 = \Theta_2 = 0$ schließen läßt. Die Intensität wird also nur von der Komponente Θ_3 des Rotationsvektors $\vec{\Theta}$ bestimmt:

$$\vec{\Theta} = \begin{pmatrix} \Theta_1 \\ \Theta_2 \\ \Theta_3 \end{pmatrix}$$

Fig. 47 Pulverspektrum von K_2SnCl_6 bei 120 K,
aufgenommen mit dem Guinier-Diffraktometer



Die Drehung um die c - Achse erklärt auch den Unterschied zwischen den Intensitäten der Reflexe $(4n-1, 4n-1, 2n)$ und $(4n-1, 4n+1, 2n)$, der auf den unterschiedlichen Betrag der Koeffizienten von Θ_3 , $(h-k)$ im ersten, $(h+k)$ im zweiten Fall zurückzuführen ist. Tatsächlich sind die stärksten Überstrukturreflexe die vom Typ $(4n-1, 4n+1, 2n)$. Die Strukturverfeinerung von Boysen zeigt, daß der erste Phasenübergang bei 261 K durch eine Drehung der Oktaeder in der oben beschriebenen Art erklärt werden kann. Die Intensitätsänderung der Grundreflexe erfolgt erst beim Phasenübergang bei 255 K und wird von Boysen (27) mit einer gleichphasigen Drehung aller Oktaeder um die (110) Achse in der pseudokubischen Zelle erklärt (vgl. 43) .

Das Intensitätsverhalten bei Variation der Temperatur wurde hier am Reflex (312) beobachtet. Dieser Reflex wurde gewählt, weil er zu den starken Überstrukturreflexen zählt und im Pulverdiagramm frei von Überlagerung mit andern Reflexen ist. Den Verlauf der Intensität zwischen 300 K und 153 K zeigt Fig. 48. Fig. 49 zeigt den Verlauf der Intensität im Intervall zwischen den beiden Phasenübergängen.

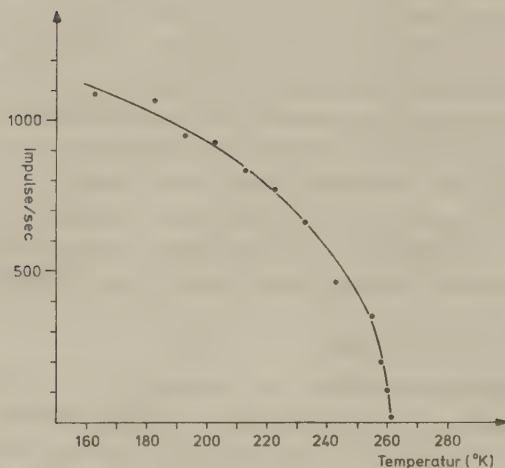


Fig. 48 Intensität des Reflexes (312) im Temperaturintervall von 153 K - 300 K.

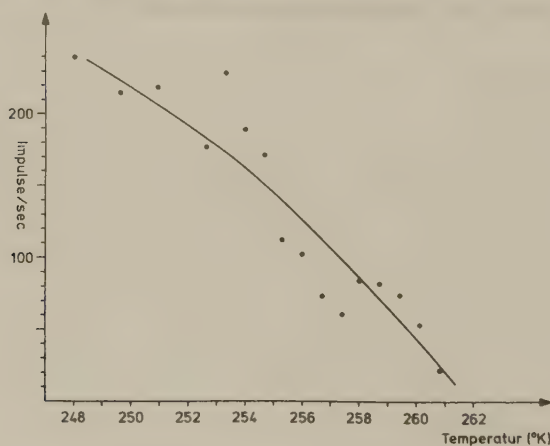


Fig. 49 Intensität des Reflexes (312) im Intervall zwischen den Phasenübergängen bei 255 K und 261 K

V 5. Kritisches Verhalten des Überstrukturefflexes

Das kritische Verhalten der Überstrukturefflexe (vgl. Boysen 27) wurde am Reflex (312) untersucht. Aus dem Intensitätsanstieg des Reflexes (312) soll hier der kritische Exponent (β) ermittelt werden, der die funktionale Abhängigkeit des Ordnungsparameters η von der Temperatur festlegt (44)

$$\eta = C \cdot \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta$$

T_c ist die Temperatur des Umwandlungspunktes, der Ordnungsparameter η ist eine Größe die der Abweichung der Atomlagen in der weniger symmetrischen Phase von ihren Lagen in der höher symmetrischen Phase entspricht. Da die Symmetrieänderung, und damit der Phasenübergang, durch eine Verdrehung der Oktaeder verursacht wird, steht für den Ordnungsparameter η der Drehwinkel $\Theta_3(T)$. Nach der Tabelle (5) besteht zwischen dem Strukturfaktor des Reflexes (312), und dem Rotationswinkel Θ_3 ein linearer Zusammenhang

$$F(\frac{L}{4}) \sim \Theta_3(T) (L+4)$$

Für die Intensität gilt

$$I \sim F^2(\frac{L}{4}) \sim \Theta_3^2(T)$$

wobei die Temperaturabhängigkeit des Debeye- Waller Faktors unberücksichtigt bleibt. Mit

$$\Theta_3(T) = C \cdot \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta$$

ist der Logarithmus der Intensität

$$\ln I = 2 \ln \Theta_3(T) = 2 \ln C + 2 \beta \ln \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)$$

Die Werte von $\ln(I)$ sind gegen $\ln\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)$ für $T_c = 261^\circ$ in Abbildung (50) aufgetragen. Man entnimmt dem Bild einen Anstieg der Geraden von 0.56, was einen kritischen Exponenten von 0.28 ergibt.

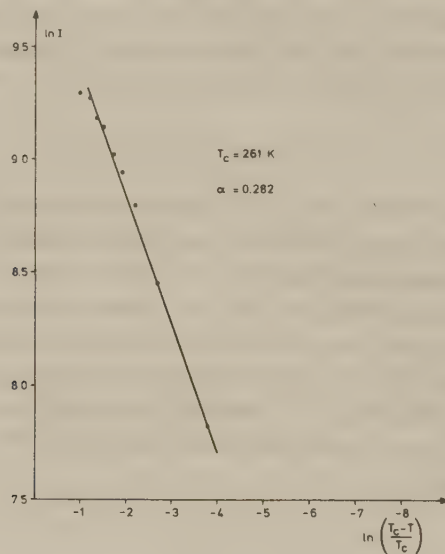


Fig. 50 $\ln(I)$ aufgetragen gegen $\ln((T-T_c)/T_c)$ für $T_c = 261$ K
Die Intensitätswerte entsprechen den in Fig. 48, 49 aufgetragenen.

VI Diskussion der Ergebnisse

1. Messungen an K_2SnCl_6 Einkristallen

Die zur Ergänzung der Filmaufnahmen durchgeführte Verfeinerung der Hochtemperaturphase aus einem mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer gewonnenen Datensatz zeigt, daß in dieser Struktur die Bewegung der K^+ und Cl^- Ionen durch einen anisotropen Temperaturfaktor zweiter Ordnung nur ungenügend beschrieben wird. Die in der Differenzfouriersynthese sichtbaren Abweichungen der K^+ und Cl^- Ionen von der ellipsoidalen Form sind auf die großen Amplituden der Bewegungen der K^+ Ionen und der Librationsschwingungen der $SnCl_6$ Oktaeder zurückzuführen. Die K^+ Ionen sind von 12 Cl^- Ionen als nächste Nachbarn umgeben, der kleinste Abstand des Schwerpunkts des Kaliums zu dem des nächsten Chlor Ions beträgt 3.5 Å. Betrachtet man die Ionen als starre Kugeln mit den von Pauling (35) angegebenen Radien von 1.81 Å für Cl^- und 1.33 Å für K^+ , so ergibt sich für das Kalium eine "freie" Weglänge von 0.4 Å bis zum nächsten Nachbarn, wobei die Umgebung des Kaliums durch die 12 Chlor Ionen praktisch isotrop ist. Die Isotropie wird erst durch die übernächsten Nachbarn, die Sn^{4+} Ionen, gestört. Das Kalium Ion sieht 4 Sn^{4+} Ionen im Abstand von je 4.33 Å vom Schwerpunkt des Kaliums zu dem des Zinns in den Ecken eines Tetraeders, wobei das Kalium in der Mitte dieses Tetraeders sitzt. In Folge davon weicht das Kalium Ion bei seiner Bewegung den Sn^{4+} Ionen aus, indem es in die Richtungen der vom Zinn freien Ecken bevorzugt schwingt. Diese Richtungen weisen vom Kalium aus wieder in Tetraederecken, dieser Tetraeder ist aber gegenüber dem mit Zinn besetzten um 90° um die (001) Achse gedreht. Die Bevorzugung der vom Zinn freien Richtungen ist der Differenzfouriersynthese deutlich zu entnehmen.

Die in der Differenzfouriersynthese sichtbaren Auslenkungen der Cl^- Ionen in Richtungen senkrecht zu den Bindungen zum Zinn zeigen, daß der aus dem anisotropen Temperaturfaktor zweiter Ordnung ermittelte mittlere Auslenkungswinkel von 5.4° in den Richtungen der Hauptachsen durch die Librations-schwingung weit übertroffen wird. Der Dichte-Ring um die Sn^{4+} Ionen in der (001) Ebene im Abstand des Chlorparameters läßt sich dadurch erklären, daß die Photonen die Chlor Ionen in jeder Winkellage um die Ruhelage antreffen, was auf vollständig durchrotierende Oktaeder schließen läßt. In diesem Zusammenhang wären Messungen bei höheren Temperaturen von Interesse, denn höhere Temperaturen würden die Wahrscheinlichkeit des freien Durchrotierens erhöhen, was zu einer Verstärkung des Dichterings führen müßte.

Dem Vergleich des Temperaturparameters des Zinns mit denen des Chlors ist zu entnehmen, daß sich die SnCl_6 Oktaeder tatsächlich wie starre Moleküle verhalten. Der Temperaturparameter des Chlors (0.0215) in Richtung der Bindung zum Zinn entspricht dem des Zinns bis auf 2%, auch die Abweichungen der Verteilungen des Zinns und des Chlors in der Differenzfouriersynthese zeigen Entsprechungen in Richtung der Bindung. Der Temperaturparameter von 0.021 ist der aus den akustischen Moden mit $q = 0$ zu erwartende Wert, in diesen Moden bewegt sich das ganze Molekül translatorisch in Phase mit seiner Umgebung. Daß der Betrag des Temperaturfaktors des Chlors senkrecht zur Bindung das vierfache des Werts parallel zur Bindung beträgt, ist ein Hinweis darauf, daß es eine nicht akustische, stark angeregte Mode gibt. Da nur Braggreflexe gemessen wurden, und für diese $q=0$ ist, wäre unter der Voraussetzung nur akustischer Moden zu erwarten, daß benachbarte Ionen gleiche Auslenkungen zeigen, das ist aber für die Chlor Ionen in Richtung senkrecht zur Bindung nicht der Fall.

Die freie Beweglichkeit des Kaliums in seinem Chlor-Käfig zeigt sich auch in seinem Temperaturparameter von 0.055, was eine mittlere Amplitude von $0.33 \text{ \AA}$ ergibt, ein mit der freien Weglänge von $0.4 \text{ \AA}$ vergleichbarer Wert. Die rein akustische Bewegung, entsprechend dem Temperaturfaktor des Zinns, würde nur auf eine Auslenkung von $0.2 \text{ \AA}$ führen.

Die zur Interpretation des thermisch diffusen Streaksystems nötigen Polarisationsvektoren wurden hier durch eine Modenanalyse gefunden. Daß die richtigen Polarisationsvektoren allein aus der Symmetrieeinformation folgten, ist dem Zufall zu danken, daß sich die das Streaksystem erzeugende Mode am Δ Punkt nach einer eindimensionalen Darstellung (A_2) transformiert, denn für eindimensionale Darstellungen sind die Basisvektoren der Darstellung mit den Polarisationsvektoren identisch. Im allgemeinen Fall einer mehrdimensionalen Darstellung müssen aus den Basisvektoren die richtigen Linearkombinationen zur Konstruktion der Polarisationsvektoren gefunden werden. Das kann durch eine Anpassung der aus möglichen Linearkombinationen errechneten diffusen Intensitäten an die gemessenen erfolgen, oder es müssen Annahmen über die Kraftkonstanten getroffen werden, um die dynamische Matrix vollständig zu diagonalisieren.

Die Konstruktion der Polarisationsvektoren allein aus der von der Darstellungstheorie gelieferten Information führt nur bei hochsymmetrischen Raumgruppen zu Erfolg. Bei niederer symmetrischen Raumgruppen verteilen sich die Atome auf viele einzelne Gitterkomplexe, so daß sich für eine Darstellung eine große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten für die Phasen der Basisvektoren der einzelnen Gitterkomplexe bei der Konstruktion der Polarisationsvektoren ergibt. Eine eindeutige Information ist dann aus der Gruppentheorie allein kaum mehr möglich, der Mangel an Symmetrieeinformation muß dann durch Information über die Mechanik des Systems ausgeglichen werden.

Die Trennung des Einflusses des Polarisationsvektors auf die Intensität der Streaks von dem der Dispersionsrelation ist beim K_2SnCl_6 problemlos, weil der Polarisationsvektor entlang der Streaks keinen Einfluß auf die Intensität zeigt. Falls sowohl der Polarisationsvektor als auch die Dispersionsrelation die Intensität entlang der Streaks modulieren, kann die Trennung durch Vergleich des Intensitätsverlaufs von Streaks nah des reziproken Ursprungs mit dem entfernter verlaufender Streaks gefunden werden. Die durch die Dispersionsrelation erzeugte Modulation ist in jeder Brillouinzone die gleiche, der Einfluß des Polarisationsvektors geht über das Skalarprodukt $\underline{Q} \cdot \underline{e}_{jq}$ in die Intensität ein, und zeigt damit eine "globale", von $\underline{Q}$ abhängige Modulation über mehrere Brillouinonen.

Die Bestimmung des Verlaufs der Dispersionskurve für die Mode A_2 auf dem Weg vom Γ zum X-Punkt trägt den Charakter einer Abschätzung für die Energie der Mode. Die Unsicherheit bei der quantitativen Aussage liegt hier in der Beurteilung der Größe des Auflösungsvolumens. Dabei wird der Vorzug der Energiemessung mit Neutronen deutlich, weil dort die Energie nicht aus der von vielen Parametern beeinflussten Intensität, sondern aus dem Braggwinkel des Analysators direkt ermittelt wird.

Die dem Streaksystem zugrunde liegende Mode A_2 beschreibt die gleichphasige Libration aller Oktaeder einer Ebene um Achsen senkrecht zu der Ebene. Die schwache Modulation der Intensität auf den Streaks zeigt, daß die Phasenlagen benachbarter Ebenen fast gleichmäßig verteilt sind, was auf eine schwache Kopplung zwischen benachbarten Ebenen schließen läßt. Morfee (61) erwähnte, daß die Gleichgewichtslage der Cl_6 Oktaeder bei $\varphi = 0$ einer energetisch ungünstigen Lage entspricht. Die Librationsschwingung wäre dann so zu verstehen, daß für $T > T_{C1}$ die Energie der Oktaeder zur Überwindung der Potentialschwelle bei $\varphi = 0$ stets ausreicht, die Oktaeder also über $\varphi = 0$ hinausschwingen.

Erst bei $T < T_{C1}$ reicht die Energie zur Überwindung der Potentialschwelle nicht mehr aus, die Gleichgewichtslagen der noch verbleibenden Librationen liegen jetzt zu beiden Seiten der $\varphi = 0$ Lage. Zur Ordnung von einer Schicht zur benachbarten trägt die schon in der Hochtemperaturphase beobachtete Bevorzugung der gegenphasigen Kopplung benachbarter Ebenen bei: Die Überstrukturreflexe der Tieftemperaturphase bei $T < T_{C1}$ zeigen, daß die F-Zentrierung der Zelle verlorengeht. Mit fallender Temperatur $T < T_{C1}$ nimmt die Wahrscheinlichkeit, die Potentialschwelle bei $\varphi = 0$ zu überwinden, immer weiter ab, was mit der stetigen Zunahme der Intensität der Überstrukturreflexe gut übereinstimmt.

Die schwache Kopplung zwischen benachbarten Ebenen läßt erwarten, daß die Tieftemperaturstruktur in Richtung senkrecht zu den Ebenen gleichphasiger Drehung der Oktaeder statische Fehlordnung zeigt, indem die Richtungen der Auslenkungen der Oktaeder in benachbarten Ebenen nicht streng abwechseln, sondern teilweise auch die gleichen sind. Eine solche Fehlordnung würde zu einem Streaksystem führen, das, ähnlich zu dem in der Hochtemperaturphase, parallel zu den pseudokubischen Hauptachsen läuft und, an den Stellen der X-Punkte des Systems der Hochtemperaturphase, scharfe Reflexe, die Überstrukturreflexe, zeigt. Eine von Boysen durchgeführte Pulvermessung mit Neutronen weist darauf hin, daß diese Vermutung gerechtfertigt ist, denn in diesem Spektrum ist der diffuse Untergrund noch bei 4 K sichtbar. Die thermischen Schwingungen sind bei dieser Temperatur nur noch sehr schwach angeregt (der Besetzungsfaktor bei 4 K verhält sich zu dem bei 300 K wie $1:10^{-5}$), so daß als Ursache für den Untergrund nur eine statische Fehlordnung in Frage kommt.

VI 2. Messungen an K_2SnCl_6 Pulver

Die Intensität der bei $T_{c1} = 261$ K auftretenden Überstrukturreflexe steigt über die zweite Phasenumwandlung bei $T_{c2} = 255$ K stetig an und erreicht die Sättigung bei etwa 100 K. Eine Metrikänderung ist bei dem Übergang bei $T_{c1} = 261$ K nicht festzustellen, was in Übereinstimmung mit den Strukturverfeinerungen von Boyesen ist, der für die Struktur der Zwischenphase D_{4h}^6 auch keine Abweichung von der kubischen Metrik findet. Erst der Phasenübergang bei $T_{c2} = 255$ K bringt eine Änderung der Metrik und mit dem sprunghaften Anwachsen der pseudokubischen c-Achse eine Vergrößerung des Zellvolumens. Aus dem Temperaturgang des Zellvolumens kann durch Differentiation nach T der lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

angegeben werden.

Im Temperaturbereich zwischen 250 K und 270 K beobachtete Morfee (61) eine mit einem Sprung verbundene λ -förmige Anomalie der spezifischen Wärme. Das Maximum der Anomalie der spezifischen Wärme wird von Morfee bei 262.1 K angegeben.

Die Unsicherheit im Absolutwert der Temperatur liegt in der vorliegenden Arbeit bei ± 1 K, so daß das Maximum des λ Punkts der spezifischen Wärme mit dem Phasenübergang bei $T_{c1} = 261$ K verbunden ist.

Die Grüneisenbeziehung (62) verknüpft den linearen Ausdehnungskoeffizienten α mit der spezifischen Wärme

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot C_p}{k \cdot V}$$

γ Grüneisenparameter

k Kompressionsmodul

V Volumen

C_p spez. Wärme

Nur unter der Voraussetzung eines über die Phasenumwandlung konstanten Kompressionsmoduls und Grüneisenparameters wäre eine dem Verlauf der spezifischen Wärme entsprechende Änderung des Ausdehnungskoeffizienten zu erwarten. Der makroskopische, thermodynamisch definierte Grüneisenparameter ist aus der Sicht der Gitterdynamik der Mittelwert über alle Moden der Mode-Grüneisenparameter (62). Die Verbindung der Thermodynamik zur Gitterdynamik im Zusammenhang mit der thermischen Expansion des Volumens ist dadurch zu verstehen, daß mit sich vergrößerndem Volumen die Teile des Gitters weiter auseinanderrücken und damit die Kraftkonstanten abnehmen, was zu einer Erniedrigung der Frequenzen der Moden führt. Die Frequenzerniedrigung ist von der Mode (jg) abhängig und durch den Mode- Grüneisenparameter gegeben:

$$\gamma(jg) = \frac{-V}{\omega(jg)} \left[\frac{d\omega(jg)}{dV} \right]$$

Das "weich"-werden einer Mode bei einer Phasenumwandlung beeinflusst den entsprechenden Mode- Grüneisenparameter und damit auch den Mittelwert aller Mode- G. Parameter, den makroskopischen Grüneisenparameter.

Die thermodynamische Grüneisenbeziehung ist mit konstanten Grüneisenparametern also in der Nähe einer Phasenumwandlung ungültig. Der λ Punkt in der spezifischen Wärme bei T_{c1} zeigt sich nicht im Ausdehnungskoeffizienten. Erst der Phasenübergang bei $T_{c2}=255$ K bringt durch die Volumenvergrößerung eine Unstetigkeit im Ausdehnungskoeffizienten, die aber keine Entsprechung in der spezifischen Wärme hat. Der Phasenübergang bei T_{c2} liegt in der Flanke des λ Punkts der spezifischen Wärme.

Der zweite Phasenübergang ist - nach den Verfeinerungen von Boysen - durch eine gleichphasige Drehung aller Oktaeder um die $(1\bar{1}0)$ Achse zu erklären, wenn die Drehachse der Oktaeder beim ersten Phasenübergang die (001) Achse war. Das rasche Ansteigen der Länge der pseudokubischen c-Achse und die Hysterese von 0.3° des Phasenübergangs bei $T_{c2}=255$ K zeigen, daß es sich bei diesem Phasenübergang um eine Umwandlung erster Ordnung handelt.

VII Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit hat die Untersuchung der Hochtemperaturstruktur von K_2SnCl_6 mit röntgenographischen Aufnahmemethoden zum Inhalt. Es wurden Einkristalle mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer und mit Filmmethoden untersucht.

Die Strukturverfeinerung aus den mit dem Diffraktometer gewonnenen Daten erreichte bei einem Modell mit anisotropen Temperaturparametern zweiter Ordnung einen R-Wert von 2%. Die Differenzfouriersynthese und die Varianzanalyse zeigten Hinweise auf stark anisotrope Schwingungen der Kalium- und Chlor- Ionen, die durch Temperaturparameter zweiter Ordnung nicht zu beschreiben waren. Zur Interpretation der Varianzanalyse wurden Kriterien ermittelt, die aus den Maxima der Varianz in Abhängigkeit von $(\sin\theta/\lambda)$ auf die Art der noch fehlerhaften Parameter schließen lassen. Die Abweichung der Form der Chlor-Ionen von der ellipsoidalen Gestalt in der Differenzfouriersynthese entspricht einer Librationsbewegung der starren $SnCl_6$ -Oktaeder um Achsen in Richtung der Bindung Zinn- Chlor. Das Ergebnis der Differenzfouriersynthese wird durch die Filmaufnahmen bestätigt.

Die nach der monochromatischen Laue Technik gewonnenen Filmaufnahmen zeigen ein gut ausgebildetes diffuses Streaksystem, das, wie Boysen (17, 27) mit Neutronenmessungen an einem Dreiachsenspektrometer nachwies, inelastischer Natur ist. Zur Interpretation des Streaksystems wurde eine Moden Analyse durchgeführt, aus den daraus erhaltenen Basisvektoren konnten die inelastischen Strukturfaktoren errechnet, und mit dem Beugungsbild verglichen werden.

Die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Rechnung ergab die transversale optische Mode A_2 am Δ Punkt, entsprechend den Moden T_{1g} am $\sqrt{}$ und A_{2g} am X-Punkt. Diese Mode entspricht einer gleichphasigen Librationsbewegung der Oktaeder einer Ebene, wobei die Achsen der Libration senkrecht zu der Ebene und parallel der Bindung vom Zinn zum Chlor stehen. Die Kopplung zwischen parallelen Ebenen senkrecht zur Achse der Librationen ist nur schwach. Für diese hochsymmetrische Struktur (Fm3m) konnten die Polarisationsvektoren der das Streaksystem erzeugenden Mode ohne mechanische Information ermittelt werden.

Mit dem Einkristalldiffraktometer wurde die Intensität entlang eines Streaks gemessen und daraus die Dispersionskurve errechnet. Die Energie der Mode A_{2g} am X-Punkt wird aus der Intensität auf dem Streak zu $20 \text{ cm}^{-1} \approx 0.0025 \text{ eV}$ abgeschätzt.

Die Phasenübergänge wurden an Pulvern untersucht. Die erste Umwandlung bei $T_{c1} = 255.0 \pm 1 \text{ K}$ zeigt sich durch Überstrukturreflexe, die zweite Umwandlung bei $T_{c2} = 260.5 \pm 1 \text{ K}$ bringt eine Änderung der Metrik. Wie Boysen zeigte, ist die Raumgruppe nach der ersten Umwandlung D_{4h}^6 , und nach der zweiten C_{2h}^5 .

Die Raumgruppe D_{4h}^6 erfüllt die Kriterien der Landau-Theorie für mögliche Raumgruppen nach Phasenübergängen zweiter Art: Die Kristallklasse D_{4h} hat 16 Elemente gegenüber den 48 in der Klasse O_h . Die Änderung der Kristallklasse bringt eine Abnahme der Symmetrietransformationen um den Faktor 3, die mit dem Übergang verbundene Verdopplung der Elementarzelle erhöht die Abnahme der Symmetrietransformationen aber nochmals um den Faktor 2 auf 6. Damit steht die Raumgruppe D_{4h}^6 nicht im Widerspruch zu Landaus Kriterium, daß es einen Phasenübergang zweiter Art für solche Strukturänderungen nicht gibt, die mit einer Abnahme der Symmetrietransformationen um den Faktor 3 verbunden sind. Nach den Messungen von Jeffrey, der bei dem Übergang bei 260.5 K eine Hysterese beobachtete, ist dieser Übergang aber wohl doch erster Ordnung. Die Messungen der Gittermetrik zeigten bei dem Übergang bei $T_{c2} = 255 \text{ K}$ neben einer Hysterese von 0.2° ein sprunghaftes Ansteigen der pseudokubischen c-Gitterkonstanten und des monoklinen Winkels aus der 90° Position, so daß dieser Übergang offensichtlich auch erster Ordnung ist.

Die Mechanik des Phasenübergangs bei T_{c1} wird durch die instabile Gleichgewichtslage der SnCl_6 Oktaeder erklärt: Bei Temperaturen $T > T_{c1}$ reicht die Energie der Librationen aus, die Potentialschwelle in der Gleichgewichtslage zu überwinden. Bei $T < T_{c1}$ schwingen die Oktaeder um Gleichgewichtslagen, die von der in der Hochtemperaturphase um $\pm 5^\circ$ zu beiden Seiten ausgelenkt sind. Von einer Oktaederschicht zur andern wird die gegenphasige Drehung bevorzugt, dabei wird die Flächenzentrierung zerstört. Die schwache Kopplung zwischen den Schichten führt zu einer Fehlordnung in der Folge der nach alternierenden Richtungen ausgelenkten Ebenen, was ein Streaksystem ähnlich dem in der Hochtemperaturphase zur Folge hat, das aber hier elastischer Natur ist.

Zur genauen Messung der Pulverdaten wurde ein Tieftemperatur-Guinierdiffraktometer entwickelt, das eine Auflösung von $\Delta a/a = 10^{-5}$ erlaubt. Dazu wird ein Kriterium zur Beurteilung des Θ -Bereichs der optimalen Auflösung angegeben. Das Diffraktometer wird von einem Rechner gesteuert, so daß große Datenmengen bei variabler Temperatur automatisch erfaßt werden können. Zur Messung und Auswertung der Daten wurde ein Programmsystem erstellt. Ein Ziel in der Röntgenpulvertechnik ist die Lösung von Strukturen aus dem Pulverspektrum, die Methode dazu ist die Strukturverfeinerung nach dem in der Neutronenpulvertechnik bewährten Rietveldschen Verfeinerungsprogramm, das Programm wurde von Mackie und Young (37) auf die Verfeinerung von Röntgenpulverdaten vorbereitet.

Die vorliegende, meßtechnisch auf Röntgenbeugungsmethoden basierende Arbeit zeigt in Verbindung mit den Messungen von Boyesen an K_2SnCl_6 mit Neutronen, die Notwendigkeit einer Kombination beider Messmethoden um eine optimale Aussage aus den Ergebnissen der einzelnen Messungen zu erhalten. Die Information aus den Messungen war jeweils für die entsprechende Messmethode spezifisch und durch eine andere Messung nur schwer oder gar nicht zu ersetzen, aber erst die Synthese der Ergebnisse aus den Röntgen- und Neutronenbeugungstechnik ermöglichte eine eindeutige Interpretation der einzelnen Messungen.

Datenerfassung mit dem Guinier-Tieftemperatur-Diffraktometer

Die Aufgaben im Diffraktometerbetrieb lassen sich in drei Bereiche einteilen:

- 1) Aufnahmen von verschiedenen Teilen des Spektrums bei konstanter Temperatur
- 2) Aufnahmen des Temperaturgangs eines kleinen Teilbereichs des Spektrums
- 3) Aufnahmen des gesamten Spektrums bei konstanter Temperatur

Das für das Diffraktometer typische Problem liegt in der unter 1) genannten Messung einzelner Teilbereiche des Spektrums bei verschiedenen, konstanten Temperaturen. Zu diesen Messungen wird das Spektrum in "Blöcke" unterteilt, die durch ihren kleinsten und größten Thetawert, gegeben sind. Zu jedem Block gehört eine individuelle Messzeit, die durch die Monitorrates gegeben ist, und eine Schrittweite in Theta, die das Raster der Messpunkte festlegt. Solche Blöcke können in beliebiger Länge, Anzahl und Reihenfolge vor der Messung vereinbart werden. Während der Messung fährt das Diffraktometer schnell, ohne zu messen, zum nächsten Block der Liste und misst dann mit der für den Block vereinbarten Messzeit und Schrittweite über den durch die Grenzen gegebenen Thetabereich. Bei der ersten und letzten Messung eines Blocks wird die Temperatur protokolliert und mit den Daten gespeichert. Das Flußdiagramm (Abb. 51) zeigt schematisch den Messzyklus.

Die unter 2) genannten Messungen können durch Wiederholung des unter 1) beschriebenen Programms bei verschiedenen, von Hand am Regler einzustellenden Temperaturen durchgeführt werden. Falls aber die Messzeit des zu messenden Intervalls

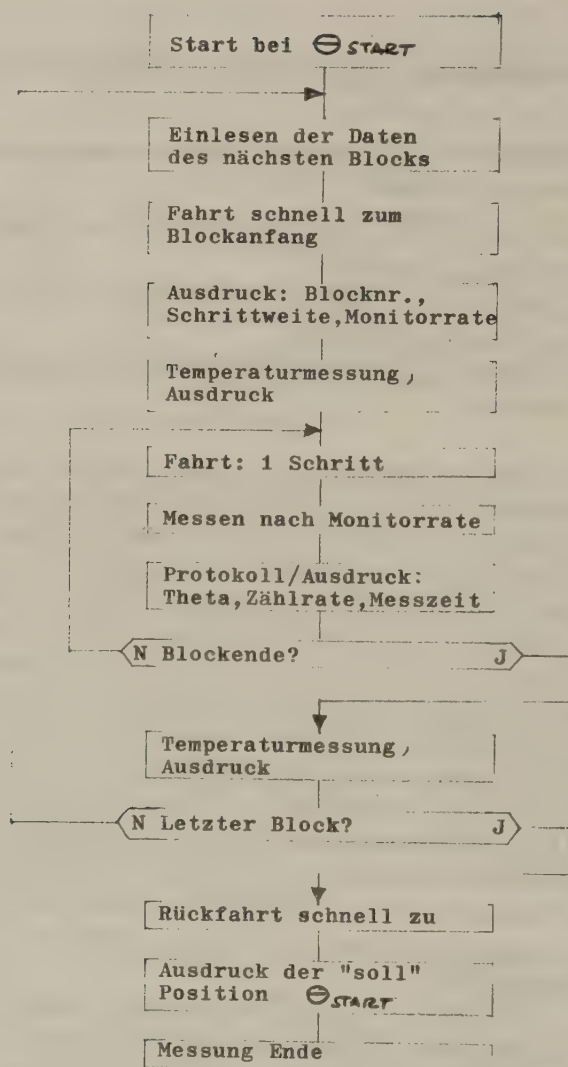


Fig. 51 Flußdiagramm des Messprogramms

nicht zu groß ist, und eine möglichst lückenlose Information über das Temperaturverhalten gefragt ist, bietet sich eine Messung bei gleichmäßig ansteigender oder absinkender Temperatur an. Durch entsprechende Heizleistung kann die Driftgeschwindigkeit der Temperatur gesteuert werden, die Driftgeschwindigkeit legt auch die Temperaturstabilität während der Messung eines Intervalls fest. Leicht einstellbar sind Driftgeschwindigkeiten von etwa $0.5^{\circ}/h$, das genügt, um ein Theta Intervall von 1° Länge mit einer Temperaturstabilität von 0.2° während einer Messung abzufahren. Für Messungen dieser Art wird der gleiche Block beliebig oft wiederholt, das Diffraktometer fährt nach der Messung sofort wieder an den Blockanfang und beginnt die Messung von neuem. Die Temperatur wird am Anfang und Ende jeder Messung des Blocks protokolliert.

Das Problem 3), das gesamte Spektrum bei konstanter Temperatur zu messen, ist für den Diffraktometerbetrieb nur dann von Interesse, wenn die numerischen Werte des ganzen Spektrums etwa zu einer Strukturverfeinerung benötigt werden. Eine Messung des vollen Spektrums von 0° bis 50° Theta dauert bei einer Schrittweite von $1/100^{\circ}$ Theta und einer Messzeit pro Messpunkt von $10''$ etwa 14 Stunden. Deshalb empfiehlt es sich, falls die numerischen Intensitätswerte nicht mit Exaktheit benötigt werden, sondern mehr eine Übersicht interessiert, den Diffraktometeraufsatz durch die Filmkassette zu ersetzen, denn die Belichtungszeit für eine Guinier-Aufnahme dauert etwa 20-60 Minuten.

Die Messdaten werden entweder ausgedruckt und auf Magnetband gespeichert oder nur gespeichert. Zur Auswertung des mit dem Diffraktometer erzeugten Datensatzes wurde ein Auswerteprogramm erstellt. Die aus dem Datensatz erwünschte Information ist neben den Intensitäten vor allem die Gittermetrik. Zur Metrikbestimmung ist im Pulver die Analyse der einzelnen Reflexprofile nötig,

sei es, um von einem Reflex die genaue Schwerpunktslage festzulegen, oder um überlagerte Reflexe in ihre Komponenten aufzulösen. Im Auswerteprogramm können dazu an eine Reflexgruppe bis zu drei Gaußkurven nach der Methode der kleinsten Quadrate angepasst werden. Um aus dem Datensatz die zu einer bestimmten Reflexgruppe oder zu einem Theta - Intervall gehörende Information zu finden, genügt es, den Theta Wert der Intervallmitte und die Intervall-Länge einzugeben. Das Programm sucht dann die Messdaten in dem gewünschten Bereich, die graphisch dargestellt oder an die - wie oben beschrieben - zur Ermittlung der Reflexlagen und Integralintensitäten Gaußkurven angepasst werden können. Eine weitere Möglichkeit, die Messdaten zu lesen, besteht in der "blockweisen" Auswertung. Dazu ist die Kenntnis der gemessenen Theta Intervalle nicht nötig, denn das Programm läuft auf dem Datenträger von Block zu Block und liefert zunächst die Theta-werte der Blockgrenzen. Jetzt kann der Block entweder übersprungen oder wie oben gezeigt, ausgewertet werden, indem ein innerhalb der Blockgrenzen liegendes Theta Intervall gegeben wird.

Messtechnik

Die Strahlungsquelle für das Diffraktometer ist eine 6 kW Drehanodenanlage mit Kupferanode. Gemessen wird mit der von einem Quarz-Monochromator kommenden $\text{CuK}\alpha_1$ Linie. Einen Schnitt in der Strahlebene durch die Messanordnung zeigt schematisch Bild 52.

Der kleinste Schritt in Theta beträgt $1/400^\circ$. Diese Schrittweite genügt, da die Halbwertsbreite sehr scharfer Reflexe etwa 0.05° beträgt, und damit noch 20 Schritte innerhalb der Halbwertsbreite liegen. Bei Standardmessungen genügt eine Schrittweite von $1/100^\circ$. Die Bestimmung der "ist" Position geschieht durch Zählen der Schrittmotorpulse. Der eingebaute Schrittmotor verfügt nicht über eine Rückmeldung ob der Schritt auch tatsächlich ausgeführt wurde. Deshalb ist es unerlässlich, am Ende der Messung die vom Rechner ausgedruckte "soll" Position mit

BEAM PATH OF THE X-RAY LOW TEMPERATURE DIFFRAKTOMETER

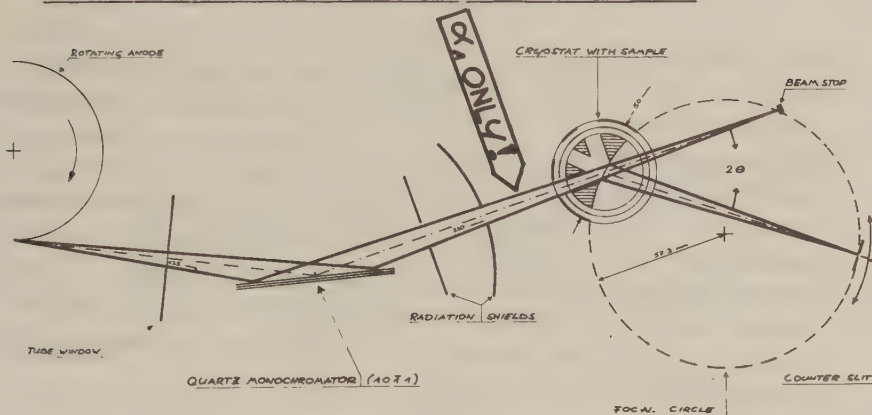


Fig. 52 Strahlengang am Guinier-Diffraktometer

der tatsächlichen Stellung des Diffraktometers zu vergleichen. Von 150 Messungen, bei denen etwa 150 000 Schritte gefahren wurde, gingen zwei hintereinanderliegende Messungen wegen Positionierungsfehler verloren. Durch Variation der Parameter an der Schrittmotoransteuerung konnte der Fehler behoben werden.

Es zeigte sich, daß die Primärintensität der Drehanode vor allem gegen Ende der Lebensdauer der Kathode nur bis auf etwa 10% über 24^h konstant ist. Dadurch war für genaue Messungen ein - im Bild des Strahlengangs noch nicht eingezeichneter - Monitorzähler erforderlich. Dieser Zähler zählt die von einer zwischen dem Monochromator und dem Präparat liegenden Aluminium Folie gestreute Intensität, gemessen wird dann solange, bis eine vor-eingestellte Monitorrate erreicht ist. Damit ist die Messung von Schwankungen der Primärintensität weitgehend unbeeinflußt.

Die thermische Kopplung des Kühlblocks an das N_2 Bad erfolgt durch ein V2A Rohr der Wandstärke 0.1 mm von 120 mm Länge und einem Durchmesser von 10 mm. Zur Heizung des Kühlblocks auf beliebige Temperaturen zwischen 80 K und 300 K genügt eine Heizleistung von 100 - 300 mW. Die Regelung erfolgt durch einen Bitric-Regler mit P.I.D. Verhalten, er erlaubt eine Temperaturstabilisierung auf $1/10^\circ$ bei einer kleinsten Schrittweite von 0.27° . Bei der Temperaturstabilisierung ist noch der Einfluß des Atmosphärendrucks zu beachten, bei einem Druck von 760 Torr verschiebt eine Druckvariation von einem Torr den Siedepunkt des Stickstoffs um 0.01° .

Anhang B

Bestimmung der Lage des Maximums der Varianz bei fehlerhaften Temperaturparametern

Zur Bestimmung des Maximums der Varianz für einen fehlerhaften Temperaturfaktor wird der $\sin \theta / \lambda$ Bereich gesucht, in dem die größten Fehler der Streuamplituden auftreten.

Der Temperaturfaktor sei $W(h)$ mit $h = \sin \theta / \lambda$, seine Änderung bei Variation eines Parameters q an der Stelle q_0 um Δq ist

$$\left(\frac{dW}{dq} \right)_{q_0} \cdot \Delta q$$

Das Maximum der Änderung von $\left(\frac{dW}{dq} \right)_{q_0} \cdot \Delta q$ bezüglich h ist durch

$$\frac{d}{dh} \left(\frac{dW}{dq} \right)_{q_0} \cdot \Delta q = 0$$

gegeben. Der Verlauf des Temperaturfaktors

$$W(h) = e^{-Bh^2}$$

und seiner Ableitung

$$\left(\frac{dW}{dB} \right)_{B_0} = -h^2 W(h)$$

ist in Fig. 53 für zwei Werte von B , $B=1$ und $B=6$ dargestellt.

VARIANZ (V) ALS FUNKTION DES TEMPERATURPARAMETERS (B)

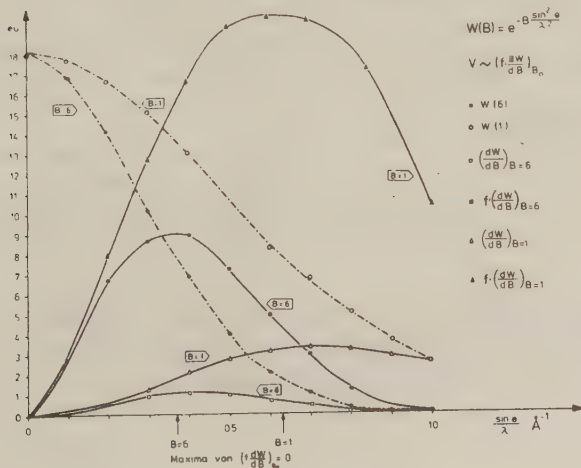


Fig. 53 Temperaturfaktor und seine Ableitung nach B in Abhängigkeit von $h = \sin \theta / \lambda$ für $B=1$ und $B=6$

Die Lage der durch $\left(\frac{\partial^2 W}{\partial h \partial B}\right)_{B_0} = 0$ bestimmten Maxima ist klar ersichtlich: für $B = 1$ etwa bei $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.7$, für $B = 6$ bei $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.4$. Die Variation der Temperaturfaktoren um ΔB äußert sich also besonders stark in Reflexen eines für den Betrag des Temperaturfaktors spezifischen $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ Bereichs.

Die Varianz im SHELX Programm ist definiert als

$$V(h) = \sqrt{\frac{\sum_{h \in h} g(h) (F_o^h - F_c^h)^2}{N} \cdot \frac{1}{\sum_{h \in h} g(h)}}$$

h sei proportional dem Betrag des rez. Gittervektors ($\underline{h}$): $h = \sin \theta / \lambda$. $h \in h$ bedeute, daß die Summation über $\underline{h} = (hkl)$ mit $h - \Delta \leq h \leq h + \Delta$ zu erfolgen hat. N ist die Anzahl der Reflexe in der durch die Radien $h - \Delta$ und $h + \Delta$ gegebenen Kugelschale, M ist die Gesamtzahl der gemessenen Reflexe und $g(h)$ ist ihr statistisches Gewicht.

Der Unterschied zwischen F_o^h und F_c^h habe, von statistischen Ausreißern abgesehen, die Abweichung irgendeines Parameters q um Δq vom richtigen Wert q_0 in der Modellstruktur zur Ursache. Es gilt dann

$$F_o^h = F^h(q_0)$$

$$F_c^h = F^h(q_0 + \Delta q)$$

damit ist

$$F_o^h - F_c^h = \left(\frac{\partial F}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot \Delta q$$

und die Varianz

$$V(h) = K \cdot \sqrt{\sum_{h \in h} g(h) \left(\frac{\partial F}{\partial q} \right)_{q_0}^2 \cdot \Delta q^2}$$

mit

$$K = \left[\sum_{h \in h} g(h) \cdot N / M \right]^{-1}$$

Das Maximum der Varianz bezüglich h ist durch

$$\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_{(h)} = K \cdot \frac{\partial}{\partial h} \cdot \sqrt{\sum_{\underline{q} \in \underline{h}} g_{\underline{q}} \left(\frac{\partial F}{\partial \underline{q}}\right)_{(h)}^2 \Delta q^2}$$

gegeben:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_{(h)} = \frac{K}{\sqrt{\sum_{\underline{q}} g_{\underline{q}} \left(\frac{\partial F}{\partial \underline{q}}\right)_{(h)}^2 \Delta q^2}} \cdot \sum_{\underline{q} \in \underline{h}} g_{\underline{q}} \left(\frac{\partial F}{\partial \underline{q}}\right)_{\underline{q}_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \underline{q} \partial h}\right)_{\underline{q}_0} \cdot \Delta q^2$$

Aus der Voraussetzung, daß die Varianz nicht überall verschwinden soll, also aus $V \neq 0$ folgt $\left(\frac{\partial F}{\partial \underline{q}}\right)_{\underline{q}_0} = 0$ für nicht alle h . Eine hinreichende Bedingung für ein Maximum von $\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_{(h)}$ bezüglich h ist dann

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \underline{q} \partial h}\right)_{\underline{q}_0} = 0$$

Zur Auswertung dieser Bedingung muß eine Annahme über den Typ des falschen Parameters q getroffen werden. Selbstverständlich kommt nur ein Parameter in Frage, der bei der least-squares Rechnung nicht mit verfeinert wurde - denn die Voraussetzung ist ein Modell mit minimalem R-Wert, d.h. die verfeinerten Parameter sind optimal.

Der falsche Parameter sei eine -bislang fehlende- isotrope Korrektur 4. Ordnung zum Temperaturfaktor der Atome auf einem Gitterkomplex $\bar{v}$, der Parameter heiße $\gamma_{\bar{v}}$.

Der Strukturfaktor sei

$$F(\underline{h}) = \sum_{v=1}^N T_v(\underline{h}) \cdot f_v(\underline{h}) \cdot S_v(\underline{h})$$

mit

$$S_v(\underline{h}) = \sum_{\mu_v=1}^{M_v} e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_{\mu_v}}$$

Die erste Summation laufe über alle Gitterkomplexe der Nr. $v=1 \dots N$, die Summation mit dem Index μ_v laufe über alle Plätze $\mu_v = 1 \dots M_v$ des Gitterkomplexes v .

Explizit von h abhängig sind also nur $T_v(h)$ und $f_v(h)$.
Der Temperaturfaktor mit der Korrektur 4. Ordnung ist

$$T_v = e^{-\alpha_v h^2 - \gamma_v h^4}$$

Für das Argument der Varianz gilt dann

$$\left(\frac{\partial}{\partial \gamma_v} F \right)_{\gamma_v^0} = \frac{\partial}{\partial \gamma_v} (f_v \cdot T_v) \cdot S_v$$

Das Maximum der Varianz ist damit bestimmt durch

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \gamma_v \partial h} \right)_{\gamma_v^0} = \left(\frac{\partial^2 T_v}{\partial \gamma_v \partial h} \right)_{\gamma_v^0} \cdot f_v \cdot S_v + \left(\frac{\partial T_v}{\partial \gamma_v} \right)_{\gamma_v^0} \cdot \frac{\partial f_v}{\partial h} \cdot S_v = 0$$

Bildet man die Ableitungen, so erhält man an der Stelle $\gamma_v^0 = 0$ als Bedingung für das h der maximalen Varianz

$$h_{1,2} = - \frac{1}{4 \alpha_v f_v} \cdot \frac{\partial f_v}{\partial h} \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial h} \right) \cdot \frac{1}{4 \alpha_v f_v} \right]^2 + \frac{2}{\alpha_v}}$$

oder, in Näherung, da $4 \alpha_v f_v > \frac{\partial f_v}{\partial h}$

$$h_{1,2} = \sqrt{\frac{2}{\alpha_v}}$$

Der durch die Näherung verursachte Fehler ist der Abb. 7 zu entnehmen: neben den Kurven für $\frac{\partial W}{\partial \beta}$ sind auch die für $f \frac{\partial W}{\partial \beta}$ eingetragen. Man erkennt, daß der Formfaktor die Maxima der Funktionen $\frac{\partial W}{\partial \beta} \cdot f$ für große Werte von $\alpha_v = 6$ um etwa 5% und für kleine Werte $\alpha_v = 1$ um etwa 10% zu kleineren $\sin \theta / \lambda$ Werten hin verschiebt.

Man kann nun auch sofort beurteilen, in welchen Fällen die Methode des "Atom Splittings", d.h. Aufspaltung eines Atoms in Teile, wobei der Schwerpunkt der Gesamtheit der Teile mit dem des ursprünglichen Atoms identisch ist, eine Verbesserung der Anpassung bringt. Das soll im Folgenden an einem Gitter mit mehreren Atomen in der Einheitszelle, von denen eines aufgespaltet wird, gezeigt werden.

Ein Atom der Sorte ρ liege auf der Position (000) und soll durch zwei halbe Atome auf den Lagen $(0,0,0+\Delta)$ und $(0,0,0-\Delta)$ ersetzt werden.

Der Strukturfaktor dafür ist:

$$F(\underline{h}) = \sum_{\nu} f_{\nu} W_{\nu} \sum_{\mu\nu} e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_{\mu\nu}} + \frac{1}{2} f_{\rho} W_{\rho} \left(e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{\Delta}} + e^{-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{\Delta}} \right)$$

mit $\underline{h} = (h, k, l)$ und $\underline{\Delta} = (0, 0, \Delta)$, $R(\underline{h})$ sei der restliche Beitrag des Zellinhalts von den Plätzen $\neq (0, 0, 0)$

$$R(\underline{h}) = \sum_{\nu} f_{\nu} W_{\nu} \sum_{\mu\nu} e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_{\mu\nu}}$$

damit gilt

$$F(\underline{h}) = R(\underline{h}) + f_{\rho} \cdot W_{\rho} \cdot 2 \cos 2\pi \Delta h$$

Nach (D) ist die Lage des Maximums der Varianz durch $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta \partial h} \right)_{\Delta_0} = 0$ bestimmt. In diesem Beispiel ist $q = \Delta$, $q_0 = \Delta_0 = 0$, damit gilt

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = -f_{\rho} \cdot W_{\rho} \cdot 4\pi h \sin 2\pi \Delta h$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta \partial h} = -4\pi \sin 2\pi \Delta h \left(h \cdot \frac{\partial}{\partial h} (f_{\rho} W_{\rho}) + f_{\rho} W_{\rho} \right) - 8\pi^2 f_{\rho} W_{\rho} \cdot \cos 2\pi \Delta h$$

an der Stelle $\Delta_0 = 0$:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta \partial h} \right)_{\Delta_0=0} = 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{\Delta_0=0} = \text{const.}$$

Das Aufspalten der Atome kann also nur dann eine Verbesserung bringen, wenn die Varianz einen monoton steigenden Verlauf zeigt, d.h. nach größeren $\sin^2 \theta / \lambda^2$ Werten hin zunimmt. Zeigt sich aber ein ausgeprägtes Maximum bei mittleren $\sin^2 \theta / \lambda^2$ Werten, so ist zu erwarten, daß die Modifikation eines Temperaturfaktors zu einer Verbesserung der Anpassung führt. Aus der Lage des Maximums kann dann auf die Größenordnung des fehlerhaften Temperaturfaktors geschlossen werden.

Anhang C

Berechnung des durch das Streaksystem verursachten Untergrunds im Pulverdiagramm

Die aus der Spaltbreite, der Wellenlängenunschärfe und der Präparatdicke resultierende Unschärfe in 2θ liegt bei mittleren Beugungswinkeln bis $\Theta = 40^\circ$ bei $\Delta 2\theta = 0.025^\circ$.

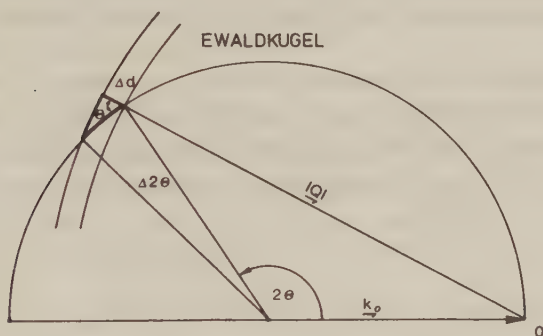


Fig. 54 Abstand Δd der Kugelschalen in Abhängigkeit von Θ

Nach Fig. 54 gilt für den Abstand der Kugelschalen in Abhängigkeit von Θ

$$\Delta d = \Delta 2\theta \cdot \cos \theta \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Bei $\Theta = 40^\circ$ und $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ergibt sich für $\Delta d = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, in Bruchteilen der reziproken Einheit a^* , $\frac{\Delta d}{a^*} = 2.5 \text{ ‰}$.

Die Rotationssymmetrie der Kugelschalen um den Ursprung erlaubt die Parallelverschiebung aller in eine Richtung laufenden Streaks unter Wahrung ihres Abstands vom O - Punkt, also entlang Kreisen um den Ursprung, bis in eine Ebene. Die in Richtung (100), (010) und (001) laufenden im Raum verteilten Streaks lassen sich in 3 Ebenen abbilden (Fig. 55). Die Symmetrie $m\bar{3}m$ des reziproken Raums vereinfacht die Berechnung der Multiplizität: Da Stangen der Sorte (hhl) in Richtung l ausgelöscht sind und ebenso Stangen der

Sorte (Ok1) in Richtung 1 fehlen, kommt in einem Quadranten jede Stange zweimal vor, (hkl) und (khl) für Stangen in Richtung (001). Die vier Quadranten der oberen Halbkugel enthalten acht symmetrisch äquivalente Stangen einer Richtung. Die in der gleichen Richtung verlaufenden Stangen der unteren Halbebene wurden zwar schon in der oberen gezählt, liefern aber acht weitere Durchstoßpunkte durch die Kugelschalen. Diese 16 auf die Kugeloberfläche verteilten Durchstoßpunkte werden auf einen Punkt in der Abbildungs-Ebene abgebildet. Die in die drei Raumrichtungen verlaufenden Streaksysteme werden durch die 3 - zählige Achse auf eines abgebildet. Ein Punkt in der Ebene steht damit für 48 auf den Raum verteilte Punkte äquivalenter Streaks.

Das zwischen den beiden Kugelschalen liegende Volumen V der Streaks wird, nach der Abbildung in die Ebene, über die zwischen zwei Kreisringen - den Schnittbildern der Kugelschalen - liegende Schnittfläche der Streaks durch ihre Vertikalachse errechnet. (Fig. 56).

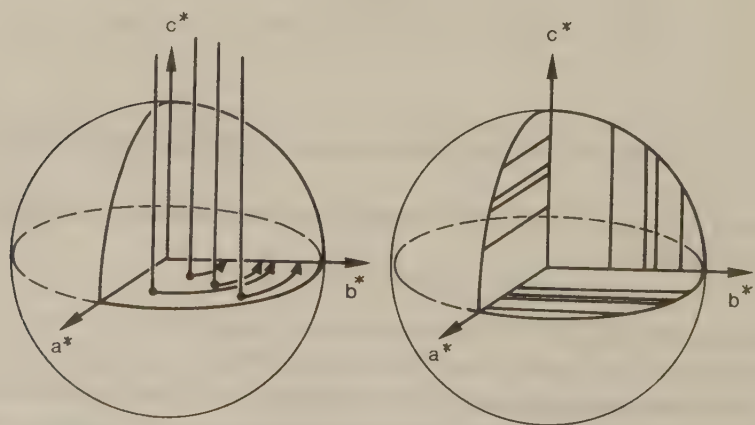


Fig. 55 Projektion des im Raum verlaufenden Streaksystems in die (100), (010) und (001) Ebenen.

Für die Fläche zwischen den Kreisringen und den Spuren des Streaks gilt

$$F = 2 \cdot \rho \cdot \Delta$$

Δ ist der Abstand der Schalen, ρ ist der Streakradius. Das gemeinsame Volumen der Schalen und des Streaks ist

$$V_p = \pi \rho^2 \Delta = \frac{F \cdot \rho \cdot \pi}{2}$$

Bei nur angeschnittenen Streaks muß das Volumen entsprechend verkleinert werden.

Die von einer Mode am Punkt $\underline{Q} = 2\pi \underline{H} - \underline{q}$ gestreute Intensität ist in Gleichung V auf S. 69 genannt. Der dort zwischen Betragstrichen stehende Ausdruck sei hier mit

$$F_{j\underline{q}}^2(\underline{Q}) = \left| \sum_{\underline{k}} f_{\underline{k}}(\underline{Q}) e^{-i \underline{W}_{\underline{k}}(\underline{Q})} \cdot \underline{Q} \cdot \underline{e}(j\underline{q}) e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_{\underline{k}}} \right|^2$$

abgekürzt. Zu der Eingangs erwähnten Näherung der auf dem Streak konstanten Intensität kommt nun eine weitere:

Das Auflösungsvolumen sei durch eine Kastenfunktion $K_{\Delta}(|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|)$ definiert, für $K_{\Delta}(|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|)$ gelte

$$K_{\Delta}(|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|) = 1 \quad \text{für } (|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|)^2 \leq \Delta^2$$

$$K_{\Delta}(|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|) = 0 \quad \text{für } (|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|)^2 > \Delta^2$$

Die im Pulverdiagramm an einem Punkt $|\underline{Q}_0|$ des Spektrums zu erwartende Intensität ist

$$I(|\underline{Q}_0|) = \int \int_{\underline{Q}} K_{\Delta}(|\underline{Q}| - |\underline{Q}_0|) \cdot \rho_{PH} \cdot I_{j\underline{q}}(\underline{Q}) \cdot \int_{\underline{H}} \delta(\underline{Q} - \underline{q} - 2\pi \underline{H}) d\underline{q} d\underline{Q}$$

Dabei ist ρ_{PH} die Dichte der Moden in R , $\rho_{PH} = N/V_p$,

$\underline{Q}$ ist ein Vektor des reziproken Raums des Betrags $2\pi m e/\lambda$,

$\int \delta(\underline{Q} - \underline{q} - 2\pi \underline{H})$ läßt nur die rez. Vektoren $\underline{Q}$ einen Beitrag zur Intensität bringen, für die $\underline{Q} = 2\pi \underline{H} - \underline{q}$ gilt.

$I_{j\underline{q}}(\underline{Q})$ ist die von einer Mode $j\underline{q}$ am Punkt $\underline{Q}$ gestreute Intensität.

Die Integration über $\underline{q}$ laufe über alle Wellenvektoren der Brillouinzone.

Die endliche Dicke der Streaks wird dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die δ -Funktion der obigen Intensitätsformel durch ein Produkt einer Kastenfunktion K_S mit einer δ -Funktion ersetzt wird:

Mit $\underline{Q} = (Q_h, Q_k, Q_l)$, $\underline{H} = (h, k, l)$ und $\underline{q} = (0, q, 0)$ sei

$$\delta(Q - \underline{q} - 2\pi \underline{H}) \rightarrow \delta(Q - k - q) \cdot K_S(Q_h - h, Q_l - l)$$

Die Funktion K_S sei wie folgt definiert:

$$K_S(Q_h - h, Q_l - l) = 1 \text{ für } (Q_h - h)^2 + (Q_l - l)^2 \leq s^2$$

$$K_S(Q_h - h, Q_l - l) = 0 \text{ für } (Q_h - h)^2 + (Q_l - l)^2 > s^2$$

s ist der Radius eines Streaks.

Damit gilt für die Intensität an der Stelle $(|\underline{Q}|)$

$$I(|\underline{Q}|) = 3 \sum_{\underline{H}} \int_{\underline{Q}_h} \int_{\underline{Q}_k} \int_{\underline{Q}_l} \delta(Q_k - k - q) \cdot K_S(Q_h - h, Q_l - l) \cdot K_A(|Q| - |Q_0|) \cdot I(j_{\underline{q}} \underline{Q}) \cdot dQ_h dQ_k dQ_l$$

Die Integration von $\underline{q} = (0, 1, 0)$ bis $\underline{q} = (0, 1, 0)$ beschreibt in Verbindung mit der Summation über k die Integration über einen Streak in Richtung $\underline{h}$. Die Streaks in die Richtungen $\underline{a}$ und $\underline{c}$ sind zu dem von $\underline{b}$ symmetrisch äquivalent und werden durch den Faktor "3" vor den Integralen berücksichtigt.

Die Polarisationsvektoren der Mode A_2 sind vom Betrag des Wellenvektors unabhängig, daher gilt für diese Mode

$$I_{j\underline{q}}(\underline{Q}) = I_j(\underline{Q}).$$

Wird die Integration über $\underline{q}$ ausgeführt, so erhält man

$$I(|\underline{Q}|) = 3 \sum_{\underline{H}} \int_{Q_k=k-1} \int_{Q_h} \int_{Q_l} K_S(Q_h - h, Q_l - l) \cdot K_A(|Q| - |Q_0|) \cdot I(j_{\underline{q}} \underline{Q}) \cdot dQ_h dQ_k dQ_l$$

Die beiden Kastenfunktionen K_A und K_S im Integranden bewirken, daß das Integral nur im Schnittvolumen der Streaks mit den Kugelschalen von Null verschieden ist. Innerhalb dieses Schnittvolumens werde die Intensität $I_{j\underline{q}}(\underline{Q})$ als konstant angenommen:

$$I_j(\underline{Q}) = I_j(h, \sqrt{Q_0^2 - h^2 - l^2}, l)$$

Damit gilt

$$I(\Theta) = \rho_{PH} \sum_{h,l} I_j(h, \sqrt{Q_0^2 - h^2 - l^2}, l) \cdot V(h, l, Q_0)$$

Mit dem aus der Projektion des Streaksystems errechneten Volumen $V_p(h, l, Q_0)$ ergibt sich

$$I(\Theta) = 48 \cdot \sum_{h,l} \frac{3\pi^2 N k T}{\sqrt{m_a} \cdot v_a \cdot \omega^2} \cdot \frac{N}{V^*} \cdot V_p(h, l, Q_0) \cdot F_j^2(h, l, \varphi)$$

Für diese Intensitätsformel wurde ein Programm erstellt, und damit der Untergrund für die Mode A_2 gerechnet. (Fig. 33) .

$$\text{Mit } m_{Cl} = 5.89 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$$

$$\omega = 0.5 \text{ THz}$$

$$V^* = 8 \cdot a^{*3} = 0.008 \text{ \AA}^3$$

wird das Verhältnis der diffusen Intensität zur Intensität eines Braggreflexes im Pulverdiagramm:

$$\frac{I(Q_0)}{I(h, l, l)} \approx \frac{48 \cdot 2000 \cdot \sum_{h,l} \frac{\Delta V(h, l, Q_0)}{V_a} F_j^2(h, l, Q_0)}{|F(h, l)|^2}$$

Der Maximalwert der diffusen Intensität liegt bei 40 eU, die vergleichbaren Intensitäten der Braggreflexe liegen zwischen 80 eU (Reflex (600)) und 400 eU (Reflex (400)).

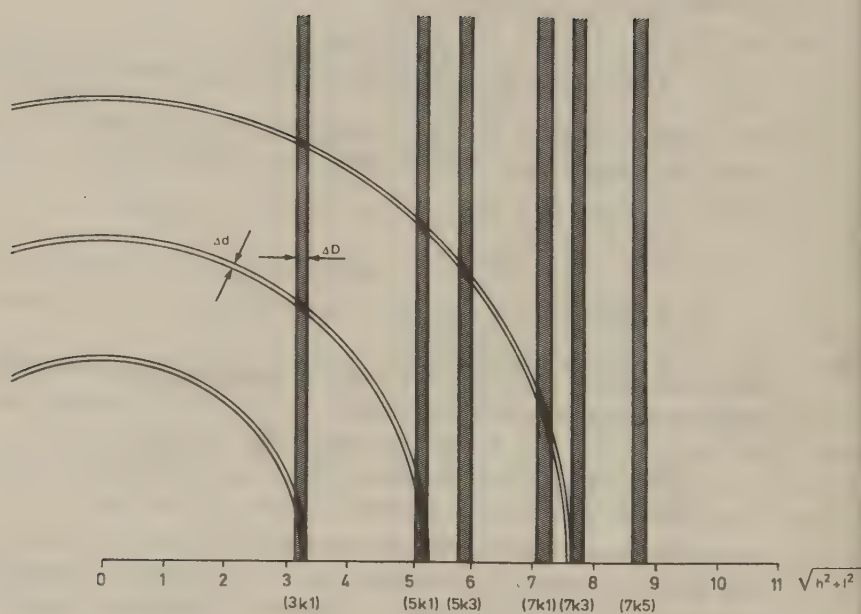
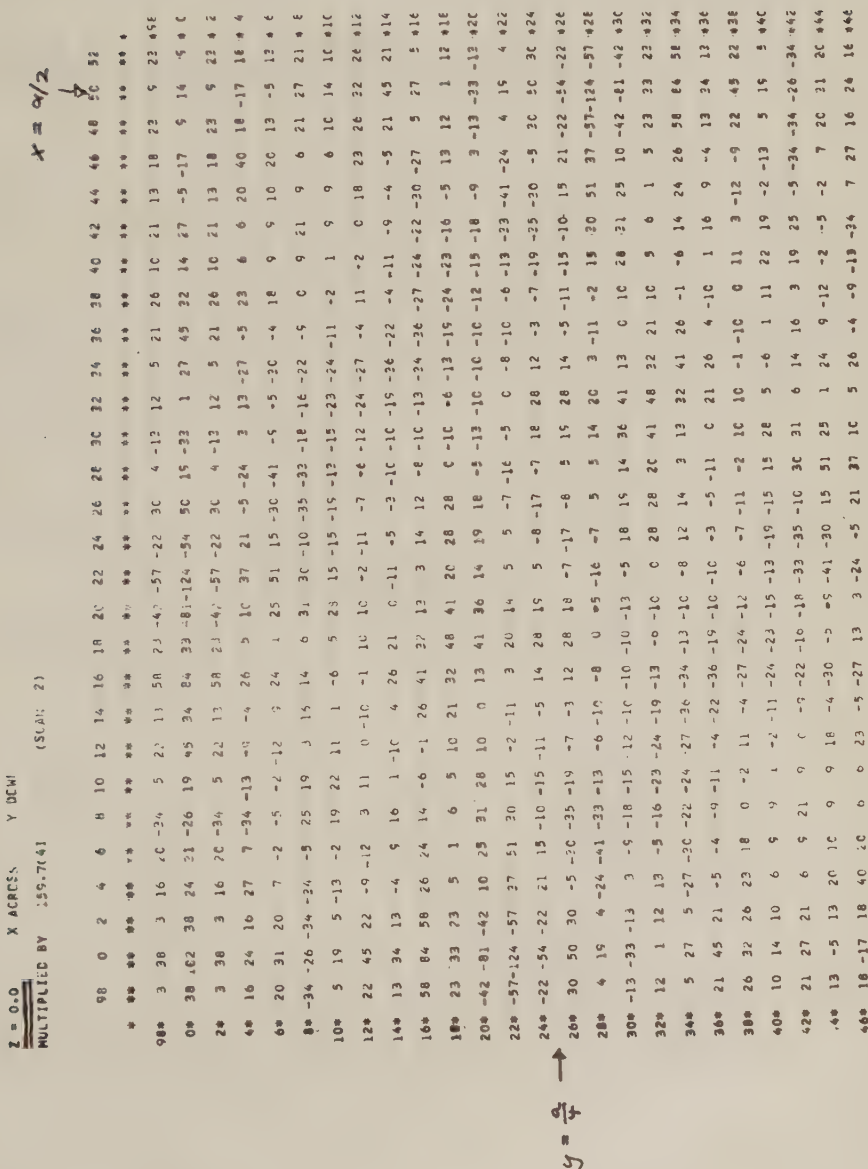


Fig. 56 Schnittflächen der in die Ebene projizierten Streaks mit Schnittkreisen der durch $|Q| = \text{konst.}$ bestimmten Kugelflächen für drei verschiedene $|Q|$ -Werte

Ein Sn^{4+} Ion liegt in $(0,0,0)$, ein Cl^- in $(0.241,0,0)$



Z = 0.22 X ACROSS Y DOWN
MULTIPLIED BY 159.7041 (SCAN 2)

Differenzfourierkarte der x-y Ebene bei z=0.22 .
Ein K⁺ Ionen liegt auf (0.25,0.25,0.25), ein Cl⁻ Ion
auf (0,0,0.241) .

x = a/2

96	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52			
58*	-12	-57	-12	40	20	5	0	-3	-6	3	17	20	15	3	-12	-14	-3	3	1	-3	-3	-5	-20	-41	-41	-13	4	-12	458	
0*	-57	-124	-57	27	51	30	15	-2	-11	3	20	14	5	5	-7	-16	-5	0	-8	-10	-6	-13	-23	-41	-24	4	15	4	0	
2*	-12	-57	-12	40	30	5	0	-3	-6	3	17	20	15	3	-12	-14	-3	3	1	-3	-3	-5	-20	-41	-41	-13	4	-12	4	
4*	30	37	40	29	-3	-20	-12	-4	-1	2	11	25	23	1	-13	-6	1	8	12	0	-9	-1	0	-27	-53	-41	-24	-41	4	6
6*	30	51	30	-3	-15	-13	-9	-13	-13	-4	7	23	25	7	-2	1	0	4	8	0	-5	-4	6	-2	-27	-41	-41	-41	4	6
8*	5	30	5	-20	-13	-9	-18	-26	-23	-10	5	25	30	17	6	2	1	0	-1	1	2	0	2	6	0	-20	-23	-20	4	6
10*	0	15	0	-12	-5	-18	-29	-26	-16	-6	8	29	36	25	11	3	6	3	-5	-6	-5	-2	0	-4	-1	-5	-13	-5	10	
12*	-3	-2	-3	-4	-13	-26	-26	-19	-11	0	17	31	34	29	15	-1	0	7	4	-2	-12	-5	2	-9	-9	-3	-6	-3	12	
14*	-6	-11	-6	-1	-13	-23	-16	-11	-8	5	20	24	16	11	4	-7	-5	5	11	11	-2	-6	1	0	0	-3	-10	-3	14	
16*	3	3	3	2	-4	-10	-6	0	5	5	7	0	-8	-7	-6	-2	1	7	11	4	-5	-1	8	12	1	-2	1	8	16	
18*	17	20	17	11	7	5	8	17	20	5	-8	-6	-10	-12	1	0	-15	-11	1	5	7	3	0	4	8	3	0	3	818	
20*	14	20	25	23	25	29	31	24	7	-6	-30	-64	-44	22	35	-6	-15	-3	-5	0	6	1	0	1	-3	-5	-2	420		
22*	15	5	15	25	25	30	36	34	16	0	-10	-64	-130	-82	41	81	35	0	-6	-7	-1	3	2	1	-6	-14	-16	-14	422	
24*	3	5	3	1	7	17	25	29	11	-8	-12	-44	-82	-44	24	41	23	1	-7	4	19	11	6	-2	-13	-12	-7	-12	824	
26*	-12	-7	-12	-13	-2	6	11	15	4	-7	1	23	41	24	-44	-82	-44	-12	-8	11	29	25	17	7	1	3	5	3	826	
28*	-14	-16	-14	-6	1	2	3	-1	-7	-6	0	35	81	41	-52	-130	-64	-10	0	16	34	26	20	25	25	15	5	15	828	
30*	-3	-5	-3	1	0	1	6	0	-5	-3	-15	-6	35	23	-44	-64	-20	-6	7	24	21	20	25	23	25	20	14	20	830	
32*	3	0	3	8	4	0	3	7	5	1	-11	-15	0	-12	-10	-6	-8	5	20	17	8	5	7	11	17	20	17	832		
34*	1	-8	1	12	8	-1	-5	4	11	7	1	-3	-6	-7	-8	0	7	5	5	0	-6	-10	-4	2	3	3	3	834		
36*	-3	-10	-3	0	0	1	-6	-2	11	5	-5	-7	4	11	16	24	20	5	-8	-11	-16	-23	-13	-1	-6	-11	-6	836		
38*	-3	-6	-3	-9	-4	2	-5	-12	-2	4	7	0	-1	15	25	34	21	17	0	-11	-19	-26	-26	-13	-4	-3	-2	-3	838	
40*	-5	-13	-5	-1	-4	0	-2	-5	-6	-5	3	6	3	11	25	36	25	8	-6	-16	-26	-20	-18	-9	-12	0	15	0	840	
42*	-20	-39	-20	0	6	2	0	2	1	-1	0	1	2	6	17	30	25	5	-10	-23	-26	-18	-5	-13	-20	5	20	5	842	
44*	-41	-41	-27	-2	6	-6	-9	0	8	4	0	1	-2	7	25	23	7	-4	-13	-13	-9	-13	-15	-3	20	51	30	844		

y = b/2

Anhang E

Konstruktion der Basisvektoren aus der reduziblen Darstellung

Die für das Modell spezifische Symmetrie Information ist in der Matrix der reduziblen Darstellung enthalten.

$$\{S|\nu(s)\}$$

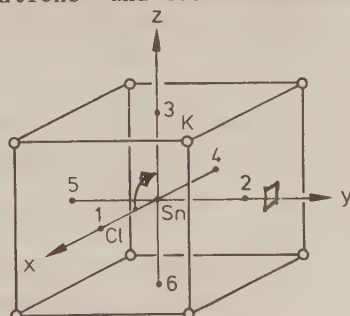
bezeichne eine Symmetrieeoperation, die ein Atom K einer Zelle in ein Atom K der gleichen oder einer benachbarten Zelle überführt. $\{S|\nu(s)\}$ gehöre zur Gruppe G_K des Wellenvektors $\underline{k}$, d.h. die Symmetrieeoperation lasse den Wellenvektor invariant. S bezeichne eine Rotation oder Spiegelung, $\nu(s)$ sei die Translation bei Gleitebenen und Schraubenachsen. Die Operation überführt einen beliebigen Auslenkungsvektor $\underline{u}^\nu$ eines Gitterkomplexes ν in einen Vektor

$$\underline{u}' = \Gamma(\underline{k}; \{S|\nu(s)\}) \underline{u}^\nu$$

Diese Matrix Γ ist die Matrix der reduziblen Darstellung der Gruppe G_K für den Gitterkomplex ν .

Zur Konstruktion der reduziblen Darstellung zerlegt man die Symmetrieeoperation in einen Permutations- und Transformationsanteil. Die Matrix

	1	2	3	4	5	6
1						S
2		S				
3	S					
4			S			
5					S	
6				S		



beschreibt die Permutation der Atome des Beispiels einer 4-zähligen Drehung des Oktaeders um die y-Achse, ein "S" in der Matrix zeigt, daß ein Atom mit "Spalten-Nummer" in das Atom der Zeilen-Nummer überführt wurde.

Die Drehmatrix

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

der 4-zähligen Drehung um die y-Achse anstelle der Symbole "S" erweitert die Permutationsmatrix zur vollen $3p$ -dimensionalen Matrix der reduziblen Darstellung, p ist die Zahl der Atome des Gitterkomplexes in der Zelle. Für Wellenvektoren $k \neq 0$ werden die Matrizen S der Atome noch mit einem Phasenfaktor

$$e^{ik} [\{ S/v(s) \}^{-1} \underline{x}(K) - \underline{x}(K)]$$

versehen. Wird ein Atom κ in ein Atom der Nummer K in der gleichen Zelle überführt, so gilt

$$\{ S/v(s) \}^{-1} \underline{x}(K) = \underline{x}(\kappa) ,$$

und der Phasenfaktor verschwindet. Wird aber ein Atom κ einer Zelle in ein Atom der gleichen Nummer $\kappa = K$ der Nachbarzelle transformiert, so gilt

$$\{ S/v(s) \}^{-1} \underline{x}(K) = \{ S/v(s) \}^{-1} \underline{x}(\kappa) \neq \underline{x}(\kappa)$$

die Differenz $[\{ S/v(s) \}^{-1} \underline{x}(\kappa) - \underline{x}(\kappa)]$ geht in den Phasenfaktor ein. Der Phasenfaktor bringt nur dann einen Beitrag, wenn die Zelle verlassen wurde.

Die Zerlegung der reduziblen Darstellung in irreduzible Anteile kann allein aus den Charakteren erfolgen.

$$E \quad n_j = \frac{1}{n_g} \sum_g \chi_g^* \chi_j(g)$$

n_j gibt an, wie oft eine irreduzible Darstellung j mit den Charakteren $\chi_j(g)$ in der reduziblen Darstellung mit Charakter $\chi_g(g)$ enthalten ist. Die Summation laufe über alle Elemente der Gruppe, n_g ist die Ordnung der Gruppe.

Die Basisvektoren des Lösungsraums der dynamischen Matrix werden durch die Projektionsoperatoren bestimmt.

$$E 2 \quad P_{ik}^j = \frac{d_j}{n_g} \sum_g \tau_{ik}^j(g) \Gamma(kig)$$

entsprechend E 1 erfolgt auch hier die Summation über alle Elemente aus G_k , d_j ist die Dimension der Darstellung j ,

$\tau_{ik}^j(g)$ ist das Matricelement (ik) der irreduziblen Darstellung j ,

Diese Operatoren projizieren einen beliebigen Auslenkungsvektor auf orthogonale Basisvektoren, die Basisvektoren $\underline{e}_j$ werden nach

$$E 3 \quad \begin{aligned} \underline{e}_i^j &= P_{ii}^j \underline{e}_i \\ \underline{e}_k^j &= P_{ik}^j \underline{e}_i \end{aligned}$$

transformiert. Das Symmetrieverhalten der Basisvektoren ist durch die erzeugende irreduzible Darstellung (j) bestimmt, sie sind bezüglich solchen Operationen invariant, die im Charakter der irreduziblen Darstellung j die Dimension d_j zeigen.

Setzt man auf der rechten Seite von Gleichung E 3 für $\underline{e}_i$ die Spaltenvektoren aus der Einheitsmatrix, so erkennt man, daß in den Spalten der Projektionsoperatoren die Basisvektoren der irreduziblen Darstellungen stehen.

In den reduzierbaren Darstellungen der einzelnen Gitterkomplexe von K_2SnCl_6 wurden die folgenden irreduziblen Darstellungen gefunden:

Γ - Punkt: (vgl. Fig. 16)

K: T_{1u}, T_{2g}

Sn: T_{1u}

Cl: $A_{1g}, E_g, T_{1g}, 2T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}$

X - Punkt: (vgl. Fig. 17)

K: A_{1g}, B_{1u}, E_g, E_u

Sn: A_{2u}, E_u

Cl: $2A_{1g}, A_{2g}, 2A_{2u}, B_{1g}, B_{2g}, B_{2u}, 2E_g, 3E_u$

Δ - Punkt:

K: A_1, B_2, E

Sn: A_1, E

Cl: $4A_1, A_2, 2B_1, B_2, 5E$

LITERATURVERZEICHNIS

Nr.

- 1 Dickinson, R.G., J.Am. Chem. Soc. 44 (1922) 276
- 2 Engel, G., Z. Krist. 90 (1933) 341
- 3 Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition 1974/75
- 4 R.G.S. Morfee, L.A.K. Staveley, S.P. Walter, D.L. Wigley
J. Phys. Chem. 13, pp. 132-144, 1960
- 5 G.P. O'Leary and R.G. Wheeler: Phys. Rev. B 1 (1970) 4409
- 6 A. Sasana, D. Nakamara, M. Kubo: J. mag. Resonance 3 (1970)
- 7 K.R. Jeffrey: J. mag. Resonance 7 (1972) 184
- 8 J. Winter, K. Rössler, J. Bolz und J. Pelzl:
phys. stat. sol. 74 (1976) 193
- 9 Jürg Waser, Acta Cryst. 8 (1955) 731
- 10 Henry A. Levy, Acta Cryst. 9 (1956) 679
- 11 Hamilton W.C., Acta Cryst. 18, (1965) 502
- 12 J.A. Lerbscher, J. Trotter, Acta Cryst. B 32 (1976) 2671
- 13 D.W.J. Cruickshank, Acta Cryst. 9 (1956) 757
- 14 V. Shoemaker and K.W. Trueblood, Acta Cryst. B 24 (1968) 63
- 15 B.T.M. Willis, A.W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press 1975
- 16 Int. Tables for Crystallography, Bd. IV 1974
- 17 H. Boysen, J. Ihringer, W. Prandl, W. Yelon, Sol. State Comm. 20 (1976) 1019
- 18 B.T.M. Willis, Acta Cryst. 25, (1969) 277
- 19 J.D. Pirie, J.S. Reid, T. Smith, J. Phys. C.:
Solid State Physics 1971, Vol. 4
- 20 J.S. Reid, T. Smith, J. Phys. C: Solid State Physics, 1970,
Vol. 3
- 21 Maradudin, Montroll, Weiss, Ipatova, Theory of lattice dynam
in the harmonic approximation, Solid state Physics, Suppl. 3
- 22 Leslie L. Chodos Dissertation: Lattice dynamics of Cs₂KBr₆
University of California, Los Angeles, 1971
- 23 Mc Weeny Symmetry - An Introduction to Group Theory
The int. Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical
Physics, Pergamon Press, 1963

Nr.

- 24 Maradudin and Vosko, Rev. Mod. Physics 40 (1968) 1 - 37
- 25 Slater, The Quantum Theory of Molecules and Solids
Vol. 2, Symmetry and Energy Bands in Crystals (P. 383)
- 26 Flügge, Handbuch der Physik, Bd. 30 (1957) 233
- 27 H. Boysen, Dissertation Universität München (1976)
- 28 Cochran, Acta Cryst. A 25, 35 (1969) 232
- 29 B.E. Warren, Acta Cryst. A 32 (1976) 897
- 30 J. Nouet, A. Zarembowitch, C. R. Acad. Sci. Paris 265
(1967) 856-858
- 31 D. R. Chipman, A. Paskin, J. Appl. Physics 30 (1959) 1998
- 32 Wooster, Diffuse X-Ray Reflexions from Crystals
Oxford 1962
- 33 Wilson A.J.C., Elements of X-Ray Crystallography
- 34 E.G. Hoffmann und H. Jagodzinski, Z. f. Metallkunde
46 (1955) 601
- 35 Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition 1974/75
- 36 L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Statistische Physik, Band V
- 37 P.E. Machie and R.A. Young Acta Cryst. A 31 Suppl. 3
(1975) 5198
- 38 E.E. Galloni, Mr. de Benyacar, M.J. de Abeledo
Z. Krist. Bd. 117 (1962) 470-472
- 39 A.R. Stokes, Proc. Roy. Soc. 61 (1948) 382
- 40 D.F. Cooke and R.L. Armstrong, Canadian Journal of
Physics, Vol. 49, 19710
- 41 J. Ihringer, H. Huber, K.L. Weiner and W. Prandl:
Acta Cryst. A 31, Suppl. 3 (1975) 240
- 42 H.M. van Driel, M. Wiszniewska, R.M. Moores, R.L. Armstrong
Phys. Rev. B , Vol. 6 (1972) 1596
- 43 I.D. Brown, Canad. J. of Chem., Vol. 42 (1964) 2758
- 44 D'ANS LAX, Taschenbuch für Chem. u. Phys., Bd. III, 3. Aufl.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Die Anregung zu dieser Arbeit kam von Prof. Dr. W. Prandl. Ich danke ihm dafür und für seine stete Bereitschaft zu vielen hilfreichen Gesprächen.

Meinem Kollegen Dipl.-Phys. H. Boysen, der die Messungen dieser Substanz mit Neutronen durchführte, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Herr Dipl. Physiker M. Herrmann und Herr Dipl. Min. Ch. Kalus halfen mir bei der Benutzung der Rechenanlagen und des Einkristalldiffraktometers. Herr Dr. E. Schmidbauer zeigte mir die Technik der DMS-Messungen.

Die apparative Entwicklung wurde in der Werkstatt unseres Instituts schnell und mit großer Sorgfalt von den Herren H. Huber und K. H. Wiechers durchgeführt.

Die Zeichnungen fertigten Frl. R. Bauereiß und Frl. A. Schmid, die Reproduktion wurde mir freundlicherweise von Frl. I. Oppermann und Z. Gappa abgenommen.

Bei ihnen allen bedanke ich mich für ihre Hilfe herzlich.

Lebenslauf

Jörg Ihringer, geboren am 8.1.1943 in Freiburg/Breisgau

Eltern: Franz Ihringer und Thea Ihringer, geb. Harter

Schulbildung:

1950 - 53 Volksschule in Freiburg

1953 - 63 Rotteckgymnasium in Freiburg

Studium:

1963 - 67 Studium der Physik an der
Universität in Freiburg

1967 Diplomvorprüfung in Physik

1967 Studium der Physik an der
Universität in München

1971 Diplomhauptprüfung in Physik
an der Universität München

ab Mai 1971 Arbeit an der Dissertation am Institut für
Kristallographie und Mineralogie der Universität München
unter der Leitung von Prof. Dr. H. Jagodzinski, seit
Juli 1971 als wissenschaftlicher Angestellter tätig.

